

Abstract (Basic): DE 2061156 A

Complex metal hydroxides contng. magnesium. These have the formula: $M_xM_yM_3^+(OH)_{2x+3y-3z}(A_2^-)_z \cdot aH_2O$ where M_3^+ is the trivalent metal Al, Fe or Cr, A_2^- is the divalent anion S , $Pt(CN)_4$, CS_3 and oxyacid and metal halo acid gps. of one of the elements S, Se, Te, P, Si, Ge, Sn, B, V, Cr, Mo, W, Mn, Ru, Rh, Os and V and x, y, z and a are positive numbers which satisfy the formulae $1/4 \leq x/y \leq 8$, $1/6 \geq z/x+y > 1/20$ and $0.25 \leq a/x+y \leq 1.0$.

Abstract (Basic): DE 2061114 A

Complex metal hydroxides with layer-type crystal structure. These have the formula: $M_xM_yM_3^+(OH)_{2x+3y-2z}(A_2^-)_z \cdot aH_2O$ where M_2^+ is a divalent metal from the gp. Cu, Be, Ca, Sr, Ba, Cd, Sn, Pb, Mn and metals of gp. (VIII), M_3^+ is a trivalent metal from gps. III, V and VIII, Ti, Cr, Mn, the rare earth and actinide metals, A_2^- is a divalent inorganic ion and x, y, z and a are positive whole numbers which satisfy the conditions $1/4 \leq x/y \leq 8$, $1/6 \geq z/x+y > 1/20$ and $0.25 \leq a/x+y \leq 1.0$.

⑨ Int. Cl.

⑩ 日本分類

日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

C 01 b
C 01 g
B 01 j
B 01 d
A 61 k
H 01 f

15 A 0

13(9) F 2

13(9) F 26

13(9) F 12

30 B 6

80 C 51

31 A 2

30 B 0

⑩ 特 許 公 報

⑫ 公告 昭和47年(1972)8月17日

昭47-32198

発明の数 3

(全39頁)

13(9) G 01 15 P 3 15 J 2
62 B 0 15 P 0 15 C 3
15 H 2 15 J 1

1

2

⑬ 新規な複合金属水酸化物の製法

⑭ 特 願 昭44-99858

⑮ 出 願 昭44(1969)12月12日

⑯ 発 明 者 宮田茂男

高松市屋島西町806

同 玖村照彦

高松市屋島西町502

同 島田実

高松市屋島西町1397

⑰ 出 願 人 協和化学工業株式会社

東京都中央区日本橋兜町2の55

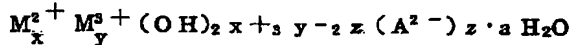
代 理 人 弁理士 小林正雄

図面の簡単な説明

第1図は $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のX線回折図、第2図は $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のX線回折図、第3図は $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の、第4図は $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の示差熱分析および熱重量分析図、第5図は $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のベガードの法則による関係図である。

発明の詳細な説明

本発明は一般式



で表わされる新規な複合金属水酸化物の製法に関する。

この式中 M^{2+} 及び M^{3+} はそれぞれ特定の陽イオンであり、 x, y 及び z は $\frac{1}{4} \leq x/y \leq 8$ と $z/(x+y) > 1/20$ の2条件を満足する正数、 a は $0.25 \leq a/(x+y) \leq 1.0$ を満足する数である。そして M^{2+} としては下記の金属 $\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Sr}, \text{Pd}, \text{Cd}, \text{Sn}, \text{Ba},$

 Pt 又は Pb のイオン又は UO_2^{2+} が用いられ、 M^{3+} としては下記の金属

5 $\text{Al}, \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ga}, \text{Y}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{In}, \text{Sb}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}, \text{Tl}, \text{Bi}, \text{Ac}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}, \text{Bk}, \text{Cf}, \text{Es}, \text{Fm}, \text{Md}$ 又は No

のイオンが用いられる。さらに A^{2-} としては

$\text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{B}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Os}$ 又は U の酸素酸又は金属ハロゲン酸の陰イオン、

15 $\text{S}^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$ 又は CS_3^{2-} 等 が用いられる。

本発明により得られる化合物は共通の安定結晶構造を有し、本発明者らはこれをアンドロメダイト族 (Andromedite、略称AM族) と名付けた。これに類するものとしては、ハイドロタルサイト〔組成式 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕、ピロオウライト〔組成式 $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕及びステイヒタイト〔組成式 $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕が天然鉱物として産出する。しかしこれらの物質は微量にしか得られず、きおめて不純であり、かつ結晶化度を自由に設定することができないため、実用化されていない。

本発明によれば前記一般式の複合金属水酸化物 30 は、2価金属 M^{2+} の化合物 x モル、3価金属 M^{3+} の化合物 y モル、2価陰イオン A^{2-} の化合物 z モル及び OH^- を生成しうる化合物を、水中又は有機溶剤中で $p\text{S}_1 - p\text{S}_2 > -6$ ($p\text{S}_1$ は $\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$ の、 $p\text{S}_2$ は MA のそれぞれ 35 安定度定数を示す) の組合わせで用い、実質的に当量以上の OH 供給量において $0 \sim 350^\circ\text{C}$ で反応させることにより製造される。

3

また前記一般式の複合金属水酸化物は、2価金属 M^{2+} の化合物 x モルを水中又は有機溶剤中で OH^- を生成しうる化合物と反応させて $M^{2+}(OH)_2$ を生成させ、次いでこれに3価金属 M^{3+} の化合物 y モル、2価陰イオン A^{2-} の化合物 z モル及び OH^- を生成しうる化合物を最終的に $pS_1 - pS_2 > -6$ (pS_1 及び pS_2 は前記の意味を有する)の組合わせで、実質的に当量以上の OH^- 供給量において水中又は有機溶剤中で反応させることによつても製造される。こうして得られる化合物は、さらにその中に含まれるものと異なる2価陰イオンの化合物と水中又は有機溶剤中で反応させて陰イオン交換を行なうことにより、一般式で表わされる他の複合金属水酸化物とすることもできる。

本発明により得られる化合物の結晶構造は、X線回折、示差熱分析、熱重量分析、赤外部吸収スペクトル等の結果から、層間に結晶水をサンドイッチ状に挟んだ層状構造を有し、その格子定数は $a_0 = 3.1 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 40 \sim 70 \text{ \AA}$ (元素の種類と2価陰イオンの種類によつて変わる)の値を有するものと考えられる。代表的な化合物 $Zn_3Al_2(OH)_{16}SO_3 \cdot 4H_2O$ についてのX線回折データ(Cu-K α)は第1表に示すとおりである。

第 1 表

d (Å)	2 θ	I/I ₀	hkl
7.75	11.4	100	006
3.83	23.2	28	0012
2.60	34.4	10	024, 0018
2.31	39.0	9	
1.95	46.5	9	
1.74	52.7	4	
1.64	56.1	4	
1.54	60.0	4	220
1.51	61.4	4	226

このように面間隔 d 、相対強度 I/I_0 の値は M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{2-} の変化及び結晶化度に対応して変化する。(006)面間隔は $\pm 3 \sim 4 \text{ \AA}$ の

4

範囲で変化するが、このX線回折パターンにより本発明の生成物であるか否かの同定は容易にできる。すなわち第1表において006, 0012, 0018の各面間隔は特に陰イオンの種類により変化するが、これら以外の面間隔の変化は微少である。従つて $d = 2.81 \text{ \AA}$ 以下のパターンを比較同定し、更に006, 0012, 0018の各面間隔の整数倍変化に対応していることを確認すれば同定は容易である。参考として

10 $Ni_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
 $Mg_3Al_2(OH)_{16}CrO_4 \cdot 4H_2O$ のX線回折図を第1図および第2図に示す。第1図の場合はFe-K α を用い、第2図の場合はCu-K α を用いた。更に本生成物(たとえば
 15 $Ni_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$)を赤外部吸収スペクトル(第2表)、示差熱分析(D.T.A.)及び熱重量分析(T.G.A.)のデータ(第3表)から同定を裏付けることができる。
 $Ni_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ と
 20 $Mg_3Al_2(OH)_{16}CrO_4 \cdot 4H_2O$ の示差熱分析および熱重量分析結果を第3図および第4図に示す。測定条件としては、標準物質 $\alpha-Al_2O_3$ 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、雰囲気は空気をを用いた。

第 2 表

cm ⁻¹	吸収官能基
2500~8800	OH、H ₂ O (水素結合を示す)
1630	OH、H ₂ O
30 1870	NiCO ₃ のCO ₃
740	NiCO ₃ のCO ₃
600	NiCO ₃ のCO ₃

第 3 表

	ピーク 温 度	離脱物	減量計 算 値	同実 測 値
第1吸熱 ピーク	280 $^\circ\text{C}$	4 H ₂ O	89%	8.7%
40 第2吸熱 ピーク	370 $^\circ\text{C}$	8 H ₂ O + CO ₂	23.2%	23.0%
熱灼減量			32.1%	31.9%

5

第3表の減量値の計算値と実測値との一致から本物質の組成が確認される。なおこれら各データは M^{2+} 、 M^{3+} 及び A^{2-} の種類、結晶化度ならびに x/y の比によつて変化する。

一般に混晶を構成するか否かの判定は、結晶面間隔 d の変化が結晶を構成する原子の比に比例するか否かにより確認されている。本物質についても代表的なものについて試料を作成し、 d を測定した。たとえば $Ni_8Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ および $Zn_8Al_2(OH)_{16}SO_3 \cdot 4H_2O$ についての d Åと x/y の関係は、第5図の曲線AとBにより示される。同時に各試料をキレート法で化学分析し、その結果から

$$M^{2+}/(M^{3+} + M^{2+}) = x/(x+y) = 0.75$$

の組成を屈曲点として M^{2+} がこれより増大すると d は比較的に大きくなり、 M^{3+} がこれより増大すると d は小さくなる。この傾向は混晶を作る天然鉱物についての一般的性質であつて、本物質が混晶を形成することを証明している。なお試料*

6

※は氷媒体中の M^{2+} 、 M^{3+} 及び A^{2-} とNaOH水溶液を別個のビュレットからpHが9~12になるように制御しながら滴下し、反応懸濁液を濾過、水洗、乾燥したのちX線回折により d を測定した。

以上の事実から次ぎのことが結論される。すなわち組成式により示される M^{2+} 及び M^{3+} の結晶格子点を M^{3+} 及び M^{2+} でそれぞれ置換可能であり、また M^{2+} 、 M^{3+} 及び A^{2-} の格子点にそれぞれ M^{2+} 、 M^{3+} 及び A^{2-} の2種以上のイオンが入りうる。なお混晶形成は一般に $1/4 \leq x/y \leq 8$ の範囲で可能である。

さらに第4表に示すように、一般に $A^{2-}/(M^{2+} + M^{3+}) = z/(x+y) \geq 1/20$ の条件を満足することが必要で、製品の結晶化度より考えると、 x 、 y 及び z の量的関係は $x/(x+y) \geq 1/200$ でも可能であるが、 $z/(x+y) \geq 1/20$ が特に好ましい。なお生成物をX線回折法により同定すること、いずれも本発明の生成物であることが確認された。

第4表

試料	化学分析値(モル比)			$A^{2-}/(M^{2+} + M^{3+}) = z/(x+y)$	結晶化度 (006)面のピークの高さ
	Zn	Al	SO ₃		
1	6.0	2	1	1/8	88.7
2	6.2	2	0.82	1/10	28.1
3	6.0	2	0.40	1/20	25.9
4	6.0	2	0.04	1/200	11.4
5	4.0	2	0.8	1/20	25.3
6	8.0	2	0.5	1/20	24.1

さらに第5表から知られるように、混晶の生成する範囲内においては大部分のものの $a/(x+y)$ はほぼ1に等しく、それより結晶化度の悪いもので0.25以上、陰イオンの大きいものでは1に近い

第 5 表

試料	M^{2+} x	M^{3+} y	A^{2-}	結晶水(a)	$a/(x+y)$	x/y
1	8 Cu	2 Al	CO ₃	3.0	0.80	4
2	10 Zn	2 Al	SO ₃	4.2	0.85	5
3	Ni	4 Al	CO ₃	2.3	0.46	1/4
4	2 Ni	2 Al	CO ₃	1.9	0.47	1
5	4 Ni	2 Al	CO ₃	3.0	0.50	2
6	6 Ni	2 Al	CO ₃	4.0	0.50	3
7	8 Ni	2 Al	CO ₃	5.0	0.50	4
8	10 Ni	2 Al	CO ₃	5.5	0.46	5
9	16 Ni	2 Al	CO ₃	7.7	0.43	8
10	6 Mg	2 Al	WO ₄	5.5	0.68	3
11	6 Mg	2 Al	B ₄ O ₇	7.6	0.95	3

M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{2-} 及び OH^- の水媒体系
又は一部の有機溶媒系で問題となる反応は次式の 20
ものである。



式Iの反応よりも式IIの反応が優先して起ころ
と、もはや本発明生成物の構造への第一条件が満
足されない。それ故式Iの反応が優先して安定に
進行する条件を守る必要がある。この条件は水酸
化物 $M^{2+}(OH)_2$ 及び金属塩 $M^{2+}A^{2-}$ の安
定度定数の差をもつて定められる。この安定度定
数(K) は次ぎのように表わされる。 $M^{2+}(OH)_2$
及び $M^{2+}A^{2-}$ の溶解度積(S) はそれぞれ次ぎ
のとおりである。

$$[M^{2+}][OH^-]^2 = S_1$$

$$[M^{2+}][A^{2-}] = S_2$$

それぞれ安定度は溶解度積すなわち解離定数の
逆数で表わされ、安定度定数を K とすると次ぎの 40
ようになる。

$$K_1 = \frac{[M^{2+}(OH)_2]}{[M^{2+}][OH^-]^2} = \frac{1}{S_1}$$

$$K_2 = \frac{[M^{2+}A^{2-}]}{[M^{2+}][A^{2-}]} = \frac{1}{S_2}$$

そこで安定度定数を対数で表わすと

$$\log K_2 = -\log S_2 = p S_2$$

$$\log K_1 = -\log S_1 = p S_1$$

となり、安定度定数 $p S_1$ 及び $p S_2$ を用いて反
応条件を設定することができる。

このように $M^{2+}(OH)_2$ の生成が優先的に起
こるためには、望む量の該水酸化物が沈殿する
pH において反応を行なう必要がある。この pH
は種々の文献より算出可能である。

前記のようにこの条件の設定は $M^{2+}(OH)_2$
および $M^{2+}A^{2-}$ の安定度定数の差により決定
されるが、たとえば OH^- の供給量を M^{2+} 及び
35 M^{3+} に対しては相当量に設定したときは次ぎの
結果となる。

$$1 \quad p S_1 - p S_2 \geq 1$$

のときは、式Iの反応が優先的に進行してMA
を副生することなく、反応生成物はすべて目的
物質である。

$$2 \quad 1 > p S_1 - p S_2 > -6$$

のときは、反応生成物は目的物質とMAの混合
物である。

$$3 \quad p S_1 - p S_2 \leq -6$$

のときは、MAのみを生じ、目的物質は得られない。 ※ 下で反応を行なうことが有利である。式(I)と(II)の

この(2)および(4)の場合にMAの生成を防ぐため 反応の競合程度は $pS_1 - pS_2 = K$ より推測できる。Kに対するAM族(目的物質)の生成条件、最適製造条件等を示すと第6表のとおりである。 ※ 沈殿させるに要する量の数倍ないし数十倍の量の OH^- の存在下に、 $z/(x+y) \leq 1/6$ の条件 ※

第 6 表

K の 値	$(M^{2+} + M^{3+})$ に対する OH^- の 供 給 量	A^{2-} の供給量	連 続 反 応 法		
			望ましい 温度範囲	高結晶化度のため の最適条件 ($M^{2+} + M^{3+}$ に対する OH^- の供給量)	AM族 生成率
$K \geq 1$	ほぼ当量	$\frac{z}{(x+y)} \geq \frac{1}{20}$	約100℃以下	ほぼ当量	100%
$1 > K \geq -1$	同 上	$\frac{1}{20} \leq \frac{z}{(x+y)} \leq 1/6$	約60℃以下	5~10当量	約100%
$-1 > K \geq -6$	当量以上	同 上	約30℃以下	10~40当量	80%以上
$-6 > K$	同 上	同 上	可能な限り低温	可能な限り多量の OH^-	50%以下

注：-6 > Kの条件においてもAM族の生成は明らかに認められるが、
収率及び経済性の点よりみてK > -6の条件が好ましい。

このようにして金属塩にアルカリを当量加えた 反応結果を例示すると次ぎのとおりである。

第 7 表

反 応 系	pS_1	pS_2	$pS_1 - pS_2$	最終反応生成物(代表形)
$Ni^{2+}, CO_3^{2-}, Al^{3+}$	14.8	8.2	6.1	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
$Zn^{2+}, CO_3^{2-}, Al^{3+}$	15.3	10.0	5.3	$Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
$Cd^{2+}, CO_3^{2-}, Al^{3+}$	18.6	18.6	0	$Cd_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O + \text{微量} CdCO_3$
$Ca^{2+}, CO_3^{2-}, Al^{3+}$	5.3	7.6	-2.3	$Ca_2Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O + CaCO_3$ (主)
$Ba^{2+}, CO_3^{2-}, Al^{3+}$	1.1	8.3	-7.2	$BaCO_3$

11

第二の方法としてはAM族化合物を形成する A^{2+} を他の A^{2+} でイオン交換することができる。この場合は式I及びIIの反応の安定度定数の差 $K = pS_1 - pS_2$ が $K \geq 1$ の条件を満足する他の A^{2+} を用いる。こうしてMAの副生を避けることができる。

本発明方法において M^{2+} は水溶性無機塩、水溶性有機塩、有機金属化合物、水酸化物、酸化物、炭酸塩、塩基性炭酸塩又は金属自体として用いられる。有機金属化合物は有機溶剤に可溶性のものが適当である。 M^{3+} も同様であるが、金属水酸化物と炭酸アルカリの複合体としても用いられる。 A^{2+} は多価無機酸又はその塩特にアルカリ金属塩として用いられる。 OH^- は苛性アルカリ、炭酸アルカリ、水酸化アンモニウム、炭酸アンモニウム又は反応系でそれを生成する化合物として用いられる。

反応は通常水中で行なわれるが、有機溶媒たとえば低級アルコールと水の混合系を溶媒としても行なわれる。反応温度は $0 \sim 850^\circ C$ 、好ましくは $0 \sim 100^\circ C$ である。

本方法の代表的反応例を次ぎに示す。

反応例 1

$Ni^{2+} = 0.6 \text{ モル/l}$ 、 $Al^{3+} = 0.2 \text{ モル/l}$ 、 $Na_2CO_3 = 0.1 \text{ モル/l}$ 、 $OH^- = 1.6 \text{ モル/l}$ の各濃度の混液で反応。原料組成の量的関係は $CO_3^{2-} : z/(x+y) = 1/7$ モル比、 OH^- は M^{2+} と M^{3+} に当量、 $K = 6.1$ 。

反応例 2

$Cd^{2+} = 0.6 \text{ モル/l}$ 、 $Al^{3+} = 0.2 \text{ モル/l}$ 、 $Na_2CO_3 = 0.1 \text{ モル/l}$ 、 $OH^- = 8.0 \text{ モル/l}$ の各濃度の混液で反応。原料組成の量的関係は $CO_3^{2-} : z/(x+y) = 1/8$ モル比、 OH^- は M^{2+} と M^{3+} に対し5倍当量、 M^{2+} に対し約6倍当量 (M^{3+} には当量として計算)、 $K = 0$ 。

反応例 3

$Ca^{2+} = 0.6 \text{ モル/l}$ 、 $Al^{3+} = 0.2 \text{ モル/l}$ 、 $Na_2CO_3 = 0.05 \text{ モル/l}$ 、 $OH^- = 1.6 \text{ モル/l}$ の各濃度の混液で反応。原料組成の量的関係は $CO_3^{2-} : z/(x+y) = 1/16$ モル比、 OH^- は M^{2+} と M^{3+} に対し10倍当量、 M^{2+} に対し約18倍当量 (M^{3+} には当量として計算)、反応温度 $20^\circ C$ 、原料以外からの CO_3^{2-} の混入を避ける。 $K = 2.3$ 。

12

反応例 4

$Ba^{2+} = 0.6 \text{ モル/l}$ 、 $Al^{3+} = 0.2 \text{ モル/l}$ 、 $Na_2CO_3 = 0.04 \text{ モル/l}$ 、 $OH^- = 1.7 \text{ モル/l}$ の各濃度の混液で反応。原料組成の量的関係は $CO_3^{2-} : z/(x+y) = 1/20$ モル比、 OH^- は M^{2+} と M^{3+} に対し10.6倍当量、 M^{2+} に対し約14倍当量 (M^{3+} には当量として計算)、反応温度 $5^\circ C$ 、原料以外からの CO_3^{2-} の混入を避ける。 $K = 7.2$ 。

本発明を実施するに際して、たとえば Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 等を用いる場合のように、酸化を受けやすい場合は、反応系から酸素を遮断するため、窒素ガスその他の不活性ガスの雰囲気中で反応を行なうべきである。酸化防止をより完全にするため、反応後の濾過、水洗、乾燥等の段階でも同様に配慮することが好ましい。特に A^{2+} 及び OH^- は空気中より入る CO_3^{2-} を除きやや過剰に反応系に混入させることが好ましい。

また $M^{2+}(OH)_2$ が脱水されて一部 $M^{2+}O$ を生ずる場合、たとえば $Zn(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ などを用いる場合には、12.5以上の高いpH及び $60^\circ C$ 以上の高温を避けることが好ましい。また $M^{2+}(OH)_2$ が両性酸化物たとえば $Pb(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ などの場合は高いpHで溶解するので、これを避けるべきである。

本発明による生成物 (AM族) においては、 $M^{3+}(OH)_3$ がモノマー又は低重合体として構造中に入っている。これにより $[M^{2+}(OH)_2]_n$ の重合端が構造的に安定し、さらに隣接する層の2個の $M^{3+}(OH)_3$ が結晶水を媒介として水素結合を形成して層の構造をより強く固定しているものと考えられる。ここで次ぎのことが問題となる。

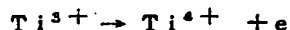
a Fe, Crなどの8価金属の水酸化物が高重合しやすく、それが安定であるため、モノマー又は低重合体としてほとんど存在しないか又は解離しない場合。

b 8価金属が水酸化物を作らず、ハロゲン水酸化物 $[M^{2+}(OH)_2Hal]$ 又はハロゲン化オキシ化合物 ($M^{3+}OHal$) を作るか、あるいはその水酸化物が酸性である場合。

c 8価金属の水酸化物がアルカリ性溶液中で空

13

気中の酸素を吸収して、次ぎのようにより多価の水酸化物になる場合。



(a)の対策としては、pH 1.8以上の強アルカリ性を保持しながら M^{2+} 、 M^{3+} および A^{2-} の各溶液を均一な攪拌下に連続的に接触させる。あるいはpH 9~6において反応を行なつてもよい。これによつて $\text{M}^{3+}(\text{OH})_3$ の高重合が防止される。他の方法としてはグリセリンマンニツト、ソルビットその他の多価アルコールを添加して、あるいは CO_2 を吹き込んで反応を行なつてもよい。

M^{2+} および M^{3+} の水溶液に OH^- と A^{2-} を滴下してpHを上げながら反応を行なう場合は、たとえば $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ではpH 1.5あたりから沈殿が始まり、pH 1.0~1.1で最も重合が進行するので、pH 1.0と1.1の間で反応を終了する必要がある2価金属水酸化物と組み合わせることは不利である。

(b)については、たとえば Bi^{3+} は BiOCl がかなり安定で生成しやすいので、この副生物の生成を防ぐため前記多価アルコールのような錯化合物形成剤を添加することが好ましい。(c)については、前記のような非酸化性の系で反応及び後処理を行なうことが好ましい。

本発明を連続的操作により実施することは特に有利である。この場合は M^{2+} 、 M^{3+} 、 A^{2-} および OH^- の水溶液又は含水アルコール溶液をそれぞれ別個に用い、あるいは M^{2+} と M^{3+} の混合溶液を A^{2-} と OH^- の単独溶液又は混合溶液と共に用いることができる。

Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sn^{2+} 等の加水分解しやすいものは、たとえば HCl 、 HNO_3 又は H_2SO_4 を加えて溶液のpHを1以下にすることが好ましい。 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等のように炭酸塩又は硫酸塩として沈殿するものは、溶液の濃度変化により又は反応槽への輸送管中で沈殿を生ずるおそれがあるので、脱炭酸又は脱硫酸した水を使う必要がある。同様に Cl^- により難溶性塩を作るもの、たとえば Pb^{2+} を用いる場合は、水中の Cl^- 濃度を PbCl_2 が析出しない程度に下げておくことが必要である。

これらの溶液を連続的に反応槽に供給するに際

14

しては、攪拌装置と精度の良い温度制御装置を備えた反応槽を用い、x及びyに関する条件を満足する流量で導入する。反応液のpHは製品の物性に大きく影響するので、pHを±0.5特に±0.1の範囲で制御することが好ましい。各溶液の導入には導管から注入してもよく、槽の上部から散布してもよい。反応槽内の反応混合物がある容量に達した所で反応を終了し、必要に応じ所望の温度で一定時間攪拌を続けたのち、反応混合物を取り出して固液分離し、水洗し、結晶水の離脱しない程度の温度で、好ましくは減圧で乾燥する。反応槽に溢流装置を設け、これによつて反応混合物の量を一定に保つことは特に有利である。なぜならば目的物の結晶化度及び物性はほとんど反応条件によつて定まるからである。槽内の均一性を保つため、槽の上部及び下部にpHメーターを挿入し、両者の指示が同一となるように反応条件を選択することも有利である。

反応装置として渦巻ポンプを連結したパイプの循環系を用いることもできる。この場合は各原料液をポンプ直前の吸込側へ定量的に送入し、pHをポンプの吐出側の直後で検出し、所定のpHに調整する。そして循環流量、反応液のpH、循環時間、反応温度、原料濃度を適宜に選択し、注入流量に等しい量の反応液をオーバーフローさせる。この方法によるときは反応装置の占有面積を小さくし、かつ注入液を小容積の場合において強烈に攪拌できる利点がある。渦巻ポンプの代わりにパイプ専用の攪拌器その他の液体輸送装置を用いることもできる。原料の供給量は $x/y=1\sim6$ 、特に $2\sim4$ 、 $z/(x+y)=1\sim\frac{1}{8}$ の範囲が好ましい。

本発明はバッチ法によつて実施することもできる。この場合は下記に示すような種々の操作法を用いることができる。

- (1) 連続操作法と同様にして水溶性金属塩又は有機溶媒に可溶性の有機金属化合物としての M^{2+} 及び M^{3+} の混合溶液を反応槽に入れ、攪拌しながら A^{2-} 溶液と M^{2+} 及び M^{3+} の合計量に対しては当量以上の OH^- を添加する。得られた懸濁液を連続反応の場合と同様に後処理する。
- (2) M^{2+} 溶液に OH^- 溶液を添加して M^{2+} をほとんど完全に $\text{M}^{2+}(\text{OH})_2$ にするか、ある

15

いは M^{2+} がほとんど完全に $M^{2+}(OH)_2$ になるpHより高いpHを保持しながら両者を反応槽に送入する。この2価金属水酸化物の懸濁液に、攪拌しながら M^{3+} 、 A^{2-} 及び OH^- の溶液を添加する。

(3) M^{2+} 、 M^{3+} 及び A^{2-} の化合物の無機酸性溶液に攪拌しながら OH^- 溶液を添加する。

(4) M^{2+} 及び A^{2-} の溶液に OH^- 溶液を加えるか、あるいは両者を所定のpHを保持するように連続的に混合し、混合液に M^{3+} と OH^- の各溶液を添加する。

(5) $M^{2+}(OH)_2$ 、 $M^{3+}(OH)_3$ 及び A^{2-} を水性媒体中で加温し、この溶液に OH^- 溶液を加えて好ましくは0.5~10時間反応させる。

(6) 水溶性金属塩及び金属水酸化物以外の原料物質を用いるときは、それらが水性媒体中又は有機溶媒中で水酸化物となるようなpH及び温度を選び、(5)と同様に反応を行なう。

なおこれらの反応において OH^- 及び A^{2-} の溶液に M^{2+} 及び M^{3+} を添加することもできる。

次に連続式反応とバッチ式反応を例をあげて比較する。まず反応pHについては、バッチ法において Mg^{2+} 及び Fe^{3+} の水溶液に攪拌しながら CO_3^{2-} と OH^- の溶液を少量ずつ滴下し、pHを約1から第8表に示す値まで上げる。その結果を連続式に操作した場合と比較して第8表に示す。生成物は $Mg_4Fe_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ である。

第 8 表

反応pH	結 晶 化 度	
	バッチ反応	連続反応
8.5	1.1	1.9
9	1.8	6.5
10	6.0	15.8
11	6.2	15.6
12	1.9	12.1
13	3.6	1.1

連続反応における各反応条件と結晶化度及び嵩比重との関係は次表に示すとおりである。生成物は $Ni_3Al_2(OH)_{10}CO_3 \cdot 4H_2O$ である。

16

第 9 表

pH	温度	結晶化度	嵩比重(m _l /g)
7.5	25℃	5.9	3.0
8.5	"	9.2	2.7
10	"	12.0	3.5
11	"	9.2	1.7
13	"	6.0	1.2
10	58℃	9.8	3.6

このように結晶化度は反応形式や反応条件によつて異なり、同一pHでは連続反応の方が優れている。また連続反応においてもpHによつて結晶化度及び物質が若干異なり、対酸反応性や色調にも差異が生じる。たとえば連続反応により種々なpHで得られた $Mg_3Al_2(OH)_{10}SO_4 \cdot 4H_2O$ を酸吸着剤として使用したときの結晶化度と吸着処理後の酸価との関係は次表のとおりである。ただし吸着処理後の酸価は、1 l 当たり500mgのKOHに対応する酢酸を溶解したジブロピレングリコールエーテル(酸価0.5)1000 ml に、0.5gの製品を入れ、50℃で8時間保つたのち濾液をアルコール性KOHでフェノールフタレインを指示薬として残存酢酸量を滴定するとき、濾液1 ml を中和するに要するKOHのmg数で示した。

第 10 表

pH	結晶化度	吸着処理後の酸価
8.5	7	0.8
9.5	3.4	0.1
10	3.7	0.05
11	3.7	0.05
13	3.8	0.1
バッチ法(pH10)	1.5	0.2

陰イオン交換法は通常はカラム法が好ましいが、溶液法も用いられる。たとえば $Ni_3Al_2(OH)_{10}CO_3 \cdot 4H_2O$ に種々の陰イオンを作用させてイオン交換を行なつた結果を次表に示す。

17

第 11 表

添加した陰イオン	CO ₂ 含量 (%)	X線強度、(006)面ピーク高さ
—	7.8	13.2
CrO ₄ ²⁻	0.09	13.0
SO ₄ ²⁻	2.10	10.0
SO ₃ ²⁻	0.04	15.7
SeO ₄ ²⁻	0.24	12.8
B ₄ O ₃ ²⁻	3.0	12.0
TeO ₃ ²⁻	0.92	11.5

18

第 12 表

温 度	圧 力	始間	結晶化度
—	—	—	13.0
5 100℃	1気圧	1	13.3
"	"	3	14.3
"	"	5	14.7
"	"	10	16.7
"	"	15	17.3
10 150℃ (水熱処理)	5気圧	15	20.0

たとえばCa₈Al₂(OH)₁₀CO₃・4H₂Oを得るために、まずCa²⁺、Al³⁺、CrO₄²⁻、OH⁻の系でpHを13.5に保持しながら混合してCa₈Al₂(OH)₁₀CrO₄・4H₂Oを生成する。反応をpH13.5附近で行なうと、CaCrO₄を生成することなくK₂Oの条件をほぼ満足する。次いでこのものをカラムに詰めて0.05M/lのNa₂CO₃水溶液によりイオン交換すると、収率95%以上で目的物が得られる。

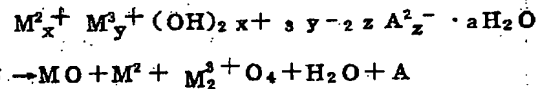
前記の連続反応又はバッチ反応によつて得られた生成物は、次ぎに水熱処理及び加熱熟成によつてその結晶化度を高めることができる。すなわち本発明による生成物の水性懸濁液又は反応懸濁液を、たとえばオートクレーブ中で100～350℃及びほぼ160気圧以下の圧力において0.5時間ないし数日間、通常は5～20時間処理すると、結晶生成又は結晶化が促進される。加熱熟成は同様にして常圧下で加熱することであつて、水熱処理ほど結晶化度を高めることはできないが、特別の装置を要せず、処理が簡単である。

処理釜は室温まで冷却して濾過し、必要に応じ水洗して乾燥する。なお反応中及び後処理に際して、必要に応じ酸化防止雰囲気を用い、また重合防止剤その他の添加物を用いることができる。

例としてCa₁₀Al₂(OH)₂₃3/2SO₄・6H₂Oの製造における反応懸濁液を目的の濃度150g/lにおいて使用した場合、この処理による結晶化度の変化を示すと次表のとおりである。ただし結晶化度は(006)面のピーク半値幅の逆数の相対値で示す。

本発明による生成物においては、結晶構造に2種以上の元素を希望に応じて組み込むことができるので、広範囲の要求に応じたものを提供することができる。たとえば本生成物は磁性材料中間体、吸着剤、脱水剤、2価陰イオン交換剤、触媒及びその中間体、医薬たとえば制酸剤及び収れん剤、賦形剤、顔料化粧品などとして有用である。以下これらの性質について説明する。

現在フェライトの製法としては共沈法による均質低温焼成法が優れているが、この方法では無定形共沈物から出発するので濾過性、不純物等に問題があり、また結晶成長の不均一による種々の欠点がある。しかるに本発明の生成物は常温常圧の溶液反応で得られ、強磁性体であるスピネル構造M²⁺M³⁺O₄に組み変えるのに都合のよい結晶構造を有する。それ故本物質は強磁性体スピネル構造の優れた先駆物質であつて、一般に比較的低温の加熱により次ぎのように変化する。ただしMOはM²⁺又はM³⁺の酸化物を意味する。



磁性材料の主たる性質は反応の段階で決まるので、反応制御の容易な本物質はこの点で重要である。さらに本物質は従来の水酸化物に比してきわめて濾過性がよく、不純物特にアルカリ金属の混入が少ない点でも優れている。スピネル生成温度の例を示すと次表のとおりである(昇温X線回折法による)。

第 18 表

試 料	温度(℃)	生 成 物
$Zn_5Al_2(OH)_{10}CO_3 \cdot 4H_2O$	430	$ZnAl_2O_4 + ZnO$
$Ni_2Fe_2(OH)_{10-2x}(CO_3)_x \cdot 9H_2O$	550	$NiFe_2O_4$
$MgFe_2(OH)_{7.1/2}CO_3 \cdot 3/2H_2O$	445	$MgFe_2O_4$
$CoFe_2(OH)_{8-2x}(CO_3)_x \cdot aH_2O$	520	$CoFe_2O_4$
$MnFe_2(OH)_{8-2x}(CO_3)_x \cdot aH_2O$	520	$MnFe_2O_4$
$Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2(OH)_{8-2x}(CO_3)_x \cdot aH_2O$	550	$CoNiFe_4O_8$

本発明の生成物は固体塩基であると共に固体酸であるので、酸性及び塩基性物質の吸着分離に応用することができる。一般の吸着剤に比して金属の溶出がほとんどなく、吸着強度も高い。また金属の種類及び組成を変えることにより、吸着強度及び選択性を変えることができる。

たとえばMg—Al系の化合物はMgによる固体塩基とAlによる固体酸の両性を持つており、MgとAlの比率を変えると一方の性質が増大する。Znのような両性金属を用いると、アルカリ側ではより酸性、酸側ではよりアルカリ性を帯びた両性を有する。また陰イオンを変えると吸着特性が変わる。本発明の生成物は層間結晶水を脱離させたのち、水分を与えると再び元の結晶構造の位置に水が入る。すなわち本生成物は完全に近い固体吸着力により、固体酸性、塩基性及び脱水性の8大特性を1つの結晶構造内に保有する利用価値の高い吸着剤であつて、酸、アルカリ及び水分を同時に吸着することができる。結晶水の可逆性を調べるため、 $Mg_5Al_2(OH)_{10}CrC_4 \cdot 4H_2O$ を105℃で8時間乾燥したのち、(A)そのまま、(B)350℃で1時間焼成、(C)Bを水中に懸濁後乾燥の各試料についてT.G.A.測定にかけた結果は次のとおりで、

結晶水含量(計算値10.9%)	
A	10.7%
B	0.0%
C	10.8%

またX線回折法による結果は次のとおりであ

る。

X線回折強度
(006)面の回折ピークの高さ)

A	87.6
B	8.8
C	87.2

本発明の生成物は結晶水に可逆性があるため、結晶水を除くことにより脱水剤として利用することができる。たとえばこれを用いて共沸混合物を形成して蒸留分離できないアルコール中の水を脱水分離することができる。そのほか水素も吸収される。

本発明の生成物はその陰イオンが容易に他の2価陰イオンと交換されるので、イオン交換剤としても利用できる。

また本生成物はその組成からそれ自体触媒としての用途も考えられるが、触媒製造用中間体としても特に有用である。共沈物から触媒を製造すると、各原子が凝結しやすく、原子配列の規則性が乏しいと考えられ、触媒活性点が広く分布して強度が一定せず、かつ凝結を起こしているので活性点が少なく失活しやすいおそれがある。しかるに本物質が沈殿物が結晶物であるため凝結し難く、各原子が乱れが少なく配列しており、またX線回折解析及び顕微鏡写真からみて、結晶構造の層の厚さが一般に100Å以下であるから薄い板状に成長していると考えられる。従つて本物質を焼成した場合はある温度範囲で粒子状を保つたまま無定形状態で各原子が存在している。これによつて

21

活性が均一かつ選択的であり、被毒を受け難い触媒が得られる。また固体塩基、固体酸、酸化還元等の特異な活性が、金属の組合わせ及び陰イオンの選択によつて達成される。

さらに興味あることは陰イオンを変えることによつて熱に対する安定性を約100℃の範囲で変えうることである。これによつて最大活性温度を所望に応じて変えることができる。本生成物の分離温度の例を示すと次表のとおりである。

第 14 表

生成物の種類	分解温度(℃) (D.T.A.による)
$Zn_4Al_2(OH)_{12}SO_3 \cdot 3H_2O$	260
$Zn_4Al_2(OH)_{12}Cr_2O_7 \cdot 3H_2O$	820
$Zn_4Al_2(OH)_{12}CrO_4 \cdot 3H_2O$	290
$Zn_4Al_2(OH)_{12}S_2O_3 \cdot 3.5H_2O$	800
$Zn_4Al_2(OH)_{12}S_2O_7 \cdot 5H_2O$	290
$Zn_4Al_2(OH)_{12}SiO_3 \cdot 4H_2O$	245
$Zn_4Al_2(OH)_{12}B_4O_7 \cdot 6H_2O$	300
$Mg_8Al_2(OH)_{20}SO_4 \cdot 5H_2O$	460
$Mg_8Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot 5H_2O$	480
$Mg_8Al_2(OH)_{20}Cr_2O_7 \cdot 5H_2O$	490

本発明の生成物はMg, Al, Bi, Fe等の金属を含有しうるので、医薬としても有用である。たとえばMg-Al等及びMg-Bi等は抗潰瘍剤、Fe-Al系及びFe-Fe系は鉄分の補給剤として有望である。なお本物質はNa及びKのような1価陽イオンの混入がきわめて少ない特性を有している。

さらに本生成物は薄層状結晶が花卉状又は平板状に集合しているので、圧をかけると層間の結合性により容易に各粒子が合体する。この性質により本物質は打錠性の優れた賦形剤として有用である。Mg-Al-SO₄系の本物質を他の賦形剤と比較して、各圧縮圧における硬度(kg/cm²)をストロングコブ硬度計により測定した結果を示すと次表のとおりで、本物質の優れていることが知られる。

22

第 15 表

	圧縮圧 (kg/cm ²)	本物質	水酸化アルミニウムゲル	結晶ラクトース	結晶セルロース
5	318	15.2	2.4	0	12.3
	636	>25	6.0	0	19.8
	955	"	11.2	0.9	>25
	1274	"	16.8	1.8	"
10	1911	"	>25	2.8	"
	2548	"	>25	5.8	"

本発明の生成物は顔料としても用いられ、この場合着色物質を原子の段階で分散でき、色調の變化が広く、安価である等の利点を有する。また結晶中にCo, Ni, CrO₄, Cr₂O₇, Feなどを組込むと、これらが一定の屈折率(1.5附近)を示し、かつ微粒子を形成しうるので、各種の樹脂その他の被着色性物質に添加することにより、透明又は半透明顔料として用いられる。そのほか本生成物はなめらかな感触及び光沢を有し、光沢剤、製紙用サイズ剤などとしての利用も可能である。本物質は層状構造を持つているため光沢のある脂感を有し、均一粒度の製品である。また耐候性がきわめて優れ、特に常温又は100℃以下において耐水性で、適度の吸湿性を有している。さらに有機物質との親和性も良好で、ペースト状又は粉状の化粧品基質としても有用である。

実施例 1

500mlのビーカーにpH電極を浸漬する量の水を入れミニスターラーで攪拌しながら、15gのAl(NO₃)₃・9H₂O及び85.6gのZn(NO₃)₂・6H₂Oを水200mlに溶解した酸性液と、Na₂CO₃ 2.1g及びNaOH 12.8gを200mlの水に溶解したアルカリ性液を、常温、常圧でpHが1.00~1.10を保つように両者の流量を調節しながら滴下する。反応終了後、沈殿を真空ポンプ付き脱水装置で脱水し、水道水200mlで洗浄し、80℃で空気中で10時間乾燥する。得られた生成物のX線回析結果、化学分析値及びそれより得られた組成式は次のとおりである。

23

24



$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d (Å)	7.76	8.83	2.61	2.31	1.96	1.74	1.64	1.54	1.51
I/I ₀	100	27	10	8	8	4	4	2	2

ZnO 57.5% (6.0)

Al₂O₃ 12.0% (1.0)CO₂ 5.2% (1.0)H₂O 25.4% (12.0)

(注) 1 分析値は蛍光X線分析法、キレート滴定法及び一般的な化学分析法によつた。

2 分析値の欄の括弧内の数字はモル比を示す。

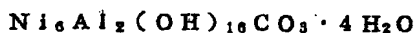
3 d (Å) はX線回折による層間隔、I/I₀ は強度比で、X線回折法によるピーク高さで相対比較したものである。

以下の実施例についても同様とする。

実施例 2

1800 ml の溢流装置付き反応槽にスターラ*

＊一で攪拌しながら、0.1 モル/l の Al₂(SO₄)₃・18 H₂O と 0.6 モル/l の Ni(NO₃)₂・6H₂O 10 からの混合水溶液、Na₂CO₃ の 0.1 モル/l 水溶液及び NaOH の 2.0 モル/l 水溶液を 20 ml/分、20 ml/分、17 ml/分の各流量で連続的に定量ポンプで供給する。この際反応槽の温度を 80 ± 1℃ に保ちながら、pH を 10.0 ± 0.2 に調節する。オーバーフローしてくる反応懸濁液を連続的に容器に受け、反応開始の 60 分以後のオーバーフロー液を取り出して実施例 1 と同様に処理する。生成物の X 線回折結果、化学分析値及びそれより得られた組成式は次のとおりである。



$$K=6.1$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d (Å)	7.89	8.88	2.59	2.32	1.58	1.50
I/I ₀	100	83	27	4	2	2

NiO 55.0% (5.96)

Al₂O₃ 12.6% (1.0)CO₂ 5.4% (0.99)H₂O 26.7% (12.0)

実施例 3

9.7 g の AlCl₃・6H₂O 及び 2.9 g の

Cu(NO₃)₂・8H₂O を水 200 ml に溶解し*

※た液に、常温で攪拌しながら Na₂CO₃ 2.1 g 及び NaOH 12.8 g を水 200 ml に溶解した液を徐々に加加する。

反応終了後、反応懸濁液を実施例 1 と同様にし、濾過水洗し、80℃以下の温度で乾燥する。生成物の X 線回折結果、化学分析値及びそれより得られた組成式は次のとおりである。



$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d (Å)	7.76	8.81	2.54	2.25	1.91	2.74	2.06	1.73
I/I ₀	100	70	10	9	9	9	8	2

25

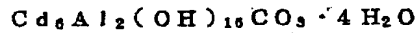
CuO	5.7.0% (6.07)
Al ₂ O ₃	12.0% (1.0)
CO ₂	5.9% (1.10)
H ₂ O	25.0% (11.9)

実施例 4

500 ml のビーカーに 26.7 g の
Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O と 37 g の
Cd(NO₃)₂ · 4 H₂O を CO₃²⁺ の少ない水
200 ml に溶解した液と、Na₂CO₃ 2.1 g を *

26

* 100 ml の水に溶解した液及び 4 モル/l の
NaOH 水溶液を、攪拌しながら滴下し、pH が
12 以上を保つように NaOH 水溶液の添加を制
御する。pH が 12 以下となると CdCO₃ を微
量副生する。反応懸濁液を 70℃ で 8 時間加熱し
たのち冷却し、以下実施例 1 と同様に処理する。
生成物の X 線回折結果、化学分析値及びそれより
得られた組成式は次のとおりである。



$$K=0$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d (Å)	7.76	8.81	2.67	2.28	1.98	1.75	1.64	1.51
I/I ₀	100	82	19	13	5	4	2	2

CdO	68.2% (6.02)
Al ₂ O ₃	9.0% (1.0)
CO ₂	4.0% (1.03)
H ₂ O	18.5% (11.7)

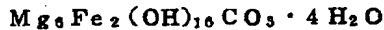
※

MgO	36.6% (6.05)
Fe ₂ O ₃	24.0% (1.0)
CO ₂	6.7% (1.1)
H ₂ O	32.6% (12.1)

20

実施例 5

Fe(OH)₃ 48 g、Mg(OH)₂ 98 g
及び 17 g の NaHCO₃ を 300 ml のビカ
ーに入れ、水 100 ml を加え時々攪拌しながら
水浴上で加熱し、ほとんど沸騰状態とし、時々水
を加えて懸濁状態に保ちながら約 60 分間反応さ
せ、以下実施例 1 と同様に処理する。生成物の X
線回折結果、化学分析値及びそれより得られた組
成式は次のとおりである。



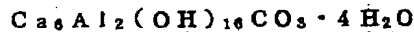
$$K=5.7$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d (Å)	8.04	8.98	2.68	1.55	1.58
I/I ₀	100	62	21	8	8

※



$$K=-8.0$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d (Å)	8.04	8.88	2.64	2.34	1.96	1.53	1.51	8.06 *	2.51 *
I/I ₀	100	48	14	12	12	8	8	4	2

(*は CaCO₃)

実施例 6

NaOH 120 g 及び Na₂CO₃ 1.5 g を水
200 ml に溶解した液に、常温で攪拌しながら
15.0 g の Al(NO₃)₃ · 9 H₂O と 26.3 g
の CaCl₂ · 6 H₂O をよく脱炭酸した水 200
ml に溶解した液を滴下する。反応は窒素取流中
で行なわれる。

30 反応終了後の pH は 18.5 以上であるが測定精
度はよくない。この懸濁液を減圧下で脱水し、
300 ml 脱炭酸水で水洗したのち 80℃ で乾燥
する。生成物の X 線回折結果、化学分析値及びそ
れより得られた組成式は次のとおりで、微量の

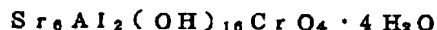
35 CaCO₃ が認められる。

27

CaO	47.3% (5.80)
Al ₂ O ₃	14.9% (1.0)
CO ₂	7.1% (1.10)
H ₂ O	30.9% (11.80)

実施例 7

四ツ口フラスコに窒素気流下で撹拌しながら、
15gのAl(NO₃)₃・9H₂Oと82gの
SrCl₂・6H₂Oを脱炭酸した水200mlに*



$$K=0$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/6$$

d (Å)	8.04	4.04	2.64	2.35	1.96	1.54	1.48
I/I ₀	100	82	10	8	8	2	2

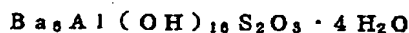
SrO	58.5% (6.02)
Al ₂ O ₃	9.5% (1.0)
CrO ₃	10.5% (1.1)
CO ₂	0.12% (0.03)
H ₂ O	19.8% (11.80)

実施例 8

29.4gのBaCl₂・2H₂Oと15gの
Al(NO₃)₃・9H₂Oを200mlの脱炭酸
および脱硫酸イオンした水に溶解する。他方、脱

*溶解した液K₂CrO₄ 39gを脱炭酸した水100
mlに溶解した液及び炭酸ガスを全く含まない
2.0モルNaOH水溶液を、滴下しpHが13.5
以上を保つように各液の流量を調節する。以下実
5 施例1と同様に処理する。生成物のX線回析結果、
化学分析値及びそれより得られた組成式は次の
とおりである。

☆ル/l NaOH の混合水溶液200mlを、500
ml容フラスコに入れ、これにpH電極を封入し、
定速撹拌機で撹拌し、N₂ ガスを通じて空気中の
20 炭酸ガスの混入を防ぎながら、前記の塩化バリウ
ム、硝酸アルミニウム混液を滴下する。pHは常
に13.5以上である。
反応終了後、反応懸濁液を迅速に濾過し、脱炭
酸したイオン交換水で水洗し、N₂ ガス気流中で
25 約80℃で乾燥する。生成物の分析結果は次の
とおりである。



$$K=-3.7$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/6$$

d (Å)	6.23	8.14	2.62	2.81	1.96	1.53	1.51
I/I ₀	100	20	10	9	9	4	4

BaO	68.0% (6.00)
Al ₂ O ₃	7.5% (1.0)
S ₂ O ₂	7.3% (1.0)
H ₂ O	16.2% (12.00)

実施例 9

15gのAl(NO₃)₃・9H₂Oと40gの
Pb(NO₃)₂を脱塩素および脱炭酸したイオン
交換水200mlに溶解し、これを500ml容
フラスコに入れる。次いで5gのNa₂S₂O₃・
5H₂Oを100mlの脱塩素および脱炭酸した

35 イオン交換水に溶解した液と、4モル/l NaOH
水溶液を、フラスコ中に常温で撹拌しながら滴下
する。反応液のpHは11.5~12.0に調節する。
この場合pHを約12.5以上にすると、
Pb²⁺(OH)₂ は両性物質のため反応液中に
40 溶解し、目的物を得ることができない。また
Pb(OH)₂ の分解を防ぐため反応温度を約80
℃以下とする。終了後、濾過水洗し、70~80
℃で乾燥する。生成物の分析結果は次のとおり
である。

29

$\text{Pb}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						
$K=9.5$						
$x/y=8$						
$z/(x+y)=1/8$						
$d(\text{\AA})$	8.50	4.44	2.71	2.87	1.56	1.58
I/I_0	100	80	10	8	2	2
PbO	76.2% (6.0)					
Al_2O_3	5.8% (1.0)					
S_2O_3	4.8% (1.04)					
H_2O	12.8% (12.0)					

実施例 10

炭酸ガス置換した四ツロプラスコに CO_2 ガスを吹きこみ空気中の酸素を除く。次いで10gの PbK_2Cl_4 と0.4gの Na_2CO_3 を水200ml溶解した液、8gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を水100mlに溶解した液及び2.0モル/lの NaOH 水溶液を、常温で撹拌しながら懸濁液pHが9.0~10.0を保つように流量を調節しながら滴下する。反応終了後、実施例7と同様に処理する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

$\text{Pb}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						
$K=3.7$						
$x/y=8$						
$z/(x+y)=1/8$						
$d(\text{\AA})$	7.89	3.88	2.66	2.81	1.58	
I/I_0	100	27	9	9	2	
PbO	78.2% (6.0)					
Al_2O_3	6.2% (1.0)					
CO_2	2.8% (1.1)					
H_2O	13.2% (11.9)					

実施例 11

0.1モル/lの $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ と0.6モル/lの $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液を調製する。この場合使用する水は、沸騰させ冷却後真空中で脱気して溶存酸素を除いておく。他方0.1モル/lの Na_2CO_3 水溶液及び2.0モル/lの NaOH 水溶液を作り、この場合も同様にできるだけ溶存酸素を除いておく。

容量20.00mlの反応槽に空気中の酸素による $\text{Mn}^{2+}(\text{OH})_2$ の酸化を防ぐため、あらかじめ脱酸素した水50.0mlを入れ、これにpH電極を挿入し、定速撹拌機で撹拌しながら反応中に

30

N_2 ガスを反応槽底部より吹きこみ、また反応溶液に接する空気を除くために別に反応槽上部より液面に N_2 ガスを吹きつける。この反応槽に上記8液をそれぞれ20ml/分、20ml/分、165ml/分の各流速で供給する。反応槽よりオーバーフローして来る反応懸濁液にも N_2 ガスを通じて空気の接触をできるだけ避ける。得られた反応懸濁液を N_2 ガス雰囲気中で脱水し、 N_2 ガス流中で乾燥し、水洗し、80℃以下で乾燥する。10 生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

$\text{Mn}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						
$K=20$						
$x/y=8$						
$z/(x+y)=1/8$						
$d(\text{\AA})$	7.69	3.81	2.66	2.81		
I/I_0	100	65	12	9		
MnO	54.2% (6.0)					
Al_2O_3	18.0% (1.0)					
CO_2	5.5% (0.98)					
H_2O	27.8% (11.9)					

実施例 12

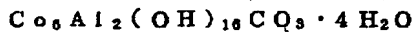
150gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と38.4gの $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を脱酸素した水20.0mlに溶解する。同様に Na_2CO_3 2.1gと NaOH 12.8gを脱酸素した水200mlに溶解する。容量50.0mlのビーカーに脱酸素した水10.0mlを入れ、これに実施例11と同様に注加し、反応懸濁液のpHが10.0~11.0に調整されるようにして反応を行なう。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

$\text{Fe}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$						
$K=4.6$						
$x/y=8$						
$z/(x+y)=1/8$						
$d(\text{\AA})$	7.76	3.81	2.66	2.81	1.53	
I/I_0	100	82	11	9	4	
FeO	54.1% (6.16)					
Al_2O_3	12.5% (1.0)					
CO_2	16.9% (11.0)					
H_2O	27.8% (12.5)					

31

実施例 13

9.7 g の $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 34.0 g の $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を水 200 ml に溶解した液ならびに Na_2CO_3 2.1 g と NaOH 12.8 g を水 200 ml に溶解した液を用いて、実施例 12 と同様にして反応を行なう。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=2.9$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 7.89 3.86 2.67 2.37 2.09

I/I₀ 100 25 25 15 10

CoO 55.6% (6.15)

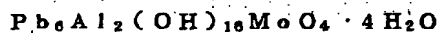
Al_2O_3 12.4% (1.0)

CO_2 5.6% (1.05)

H_2O 26.5% (12.10)

実施例 14

26.7 g の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ と 40.0 g の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を水 200 ml に溶解した液ならびに K_2MnO_4 2.8 g と NaOH 12.8 g を水 200 ml に溶解した液を用いて、実施例 12 と同様にして反応を行なう。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=3.1$$

$$x/y=8$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 7.82 3.91 2.66 2.31 1.58

I/I₀ 100 31 12 9 5

PbO 74.0% (5.97)

Al_2O_3 5.7% (1.0)

MnO_2 8.8% (1.10)

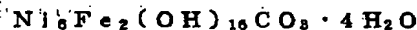
H_2O 12.0% (12.0)

実施例 15

加水分解を防ぐために、濃硝酸を加えて pH 1 とした $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 0.288 モル/l 水溶液を 11.3 ml/分の流量で、かつ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.864 モル/l 水溶液を同じ流量で、孔径約 0.3 mm、孔数 500 個の

32

合成樹脂製散布器により、反応槽上部より反応液液面へ均一に供給する。反応槽は容量 2 l の円筒形反応槽で $3.0 \pm 1^\circ\text{C}$ に設定され、プロペラ式攪拌器で一定攪拌を行ない、その攪拌方向は上向きである。他方 0.144 モル/l の Na_2CO_3 水溶液及び 8.56 モル/l の NaOH 水溶液をそれぞれ 2.6 ml/分と 14.6 ml/分の流量で、これらを反応槽底部中心から供給させるように設計した 1 本のパイプを通して底部より供給する。反応槽に挿入した pH 電極は常時 pH 10.0 ~ 10.2 を示すように NaOH の流量を調節する。pH が安定し、反応液の濃度が一定になった時点で、オーバーフローして来る反応懸濁液を採取する。反応液の反応槽中の滞留時間は約 83 分である。得られた懸濁液を 70°C で 5 時間加熱し、冷後実施例 1 と同様に処理する。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=6.1$$

$$x/y=8$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 7.89 3.98 2.60 1.53 2.29

I/I₀ 100 33 28 8 11

NiO 51.5% (6.10)

Fe_2O_3 18.1% (1.0)

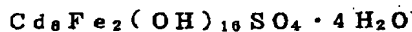
CO_2 5.4% (1.10)

H_2O 24.7% (12.10)

30 実施例 16

21.6 g の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 89.5 g の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を水 200 ml に溶解し、更に第二塩化鉄の加水分解を防ぐため濃硝酸を加えて pH を 1 に調整する。他方 13.0 g の $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を水 100 ml に溶解する。両液を 2.0 モル/l NaOH 水溶液と共に pH 12.0 以上を保つように、500 cc のフラスコ中に常温で攪拌しながら滴下する。この場合フラスコ中には濃厚 KOH 水溶液で脱炭酸した空気を送入する。反応懸濁液を脱炭酸した空気中で濾過水洗し、同じ雰囲気中で 80°C で 10 時間乾燥する。生成物の分析結果は次のとおりである。

33



$$K=14.7$$

$$x/y=8$$

$$z/(x+y)=1/8$$

 $d(\text{\AA})$ 8.04 3.93 2.64 2.81

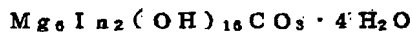
 I/I_0 100 28 15 11

CdO 62.6% (6.0)

Fe₂O₃ 13.0% (1.0)SO₄ 6.5% (0.98)H₂O 17.7% (12.10)

実施例 17

8.8 gのInCl₃と24.4 gのMgCl₂・6H₂Oを水200 mlに溶解し、Na₂CO₃ 2.1 gを水100 mlに溶解し、この両液を3.0 モル/l NaOH水溶液と共に用いて実施例16と同様に反応を行なう。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=5.7$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

 $d(\text{\AA})$ 8.26 4.09 2.69 2.00 1.58

 I/I_0 100 26 10 9 5

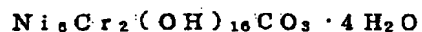
MgO 31.8% (6.20)

In₂O₃ 35.4% (1.0)CO₂ 5.6% (0.99)H₂O 27.9% (12.10)

実施例 18

16.0 gのCr(NO₃)₃・9H₂Oと85.0 gのNi(NO₃)₂・6H₂Oを水200 mlに溶解し、これに硝酸クロムの加水分解を防ぐため濃硝酸を加えてpH1に調整する。他方Na₂CO₃ 2.1 gを水100 mlに溶解する。この両液を4 モル/l NaOH水溶液と共に水100 mlを入れた50.0 ml容のビーカーに滴下し、反応懸濁液のpHが13.5以上になるようにNaOH水溶液の滴下を調整する。反応終了後、反応懸濁液をオートクレーブに移し、150℃で15時間水熱処理を行なう。次いで室温まで冷却したのち実施例1と同様に処理する。生成物の分析結果は次のとおりである。

34



$$K=6.1$$

$$x/y=8$$

$$z/(x+y)=1/8$$

 $d(\text{\AA})$ 7.68 3.81 2.56 2.81

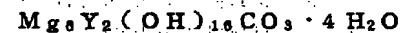
 I/I_0 100 20 11 9

NiO 52.1% (6.10)

Cr₂O₃ 17.2% (1.0)CO₂ 5.9% (1.05)H₂O 25.1% (12.20)

実施例 19

1 l容のビーカーにNa₂CO₃ 2.1 gとNaOH 150 gを水300 mlに溶解した液を入れ、これに13.2 gのYCl₃・6H₂Oと24.4 gのMgCl₂・6H₂Oを200 mlの水に溶解した液を常温で攪拌しながらゆつくり滴下する。この場合Y³⁺は当量のOH⁻イオンでは完全にY(OH)₃になりにくいので、高濃度かつ10倍当量くらいのOH⁻イオンの存在が必要である。反応懸濁液をオートクレーブに移し以下実施例18と同様に処理する。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=5.7$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

 $d(\text{\AA})$ 7.89 3.94 2.60 2.81 1.58

 I/I_0 100 32 10 8 5

MgO 33.6% (6.16)

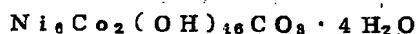
Y₂O₃ 30.6% (1.0)CO₂ 6.8% (1.09)H₂O 29.8% (12.00)

実施例 20

11.3 gのCoSO₄・7H₂Oを水100 mlに溶解した液に、NaOH 4.8 gを50 mlに溶解した水溶液を加えてCo(OH)₂を作り、これを8日間空気を通して攪拌し、空気中の酸素により酸化してCo(OH)₃とする。この懸濁液を入れた50.0 ml容のビーカーに、35.0 gのNi(NO₃)₂・6H₂Oを水200 mlに溶解

35

した液、ならびに Na_2CO_3 2.1 g と NaOH 9.6 g を水 100 ml に溶解した液を、常温で攪拌しながら滴下する。反応懸濁液をオートクレープに移し、以下実施例 18 と同様に処理する。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=6.1$$

$$x/y=3$$

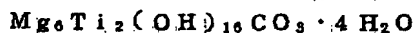
$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å)	7.89	4.0	2.64	2.31	1.53	1.50
I/I ₀	100	41	18	11	6	6

NiO	51.7% (5.96)
Co ₂ O ₃	19.2% (1.0)
CO ₂	4.6% (0.94)
H ₂ O	24.8% (11.90)

実施例 21

21.0 g の $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と 24.4 g の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 200 ml の希塩酸に溶解した液と 2.0 モル/l NaOH 水溶液とを、 Na_2CO_3 2.1 g を水 100 ml に溶解した炭酸ソーダ液 100 ml の入っている四ツ口フラスコ中に滴下する。この場合フラスコ中に空気中の酸素が存在しないように N_2 ガスを流入しながら、常温で攪拌下に反応懸濁液の pH が 11.0 以上を保つように NaOH 水溶液の滴下を調節する。得られた反応懸濁液をす早く N_2 ガス雰囲気中で減圧濾過し、 N_2 ガス気流中で約 60℃ で 8 時間乾燥し、水 200 ml で減圧下に水洗し、再び前と同条件で乾燥する。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=5.7$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

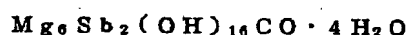
d(Å)	8.19	4.06	2.65	1.99	1.56
I/I ₀	100	52	18	9	6

MgO	37.6% (5.90)
Ti ₂ O ₃	22.8% (1.0)
CO ₂	6.2% (0.89)
H ₂ O	34.3% (12.00)

36

実施例 22

9.1 g の SbCl_3 と 24.4 g の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水 200 ml に溶解した液、ならびに Na_2CO_3 2.1 g と NaOH 12.8 g を水 200 ml に溶解した液を水 100 ml を入れた 500 ml 容のビーカーに常温で攪拌しながら滴下し、反応懸濁液の pH が 10.0 ~ 11.0 となるように流量を調節する。得られた反応懸濁液を実施例 1 と同様に処理する。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=5.7$$

$$x/y=3$$

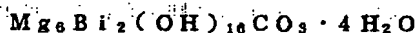
$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å)	7.49	3.86	2.70	2.43	1.57
I/I ₀	100	41	16	12	8

MgO	30.2% (6.0)
Sb ₂ O ₃	8.65% (1.0)
CO ₂	5.6% (1.02)
H ₂ O	27.0% (12.00)

実施例 23

塩酸酸性のビスマス溶液 (Si_2O_5 0.4 モル/l) 50 ml と塩化マグネシウム溶液 (MgO 2.4 モル/l) 50 ml とマンニット 8.6 g を水に溶解して 100 ml とした液の 3 者の混液、ならびに炭酸ソーダ溶液 (Na_2CO_3 0.785 モル/l) 25.6 ml と苛性ソーダ溶液 (NaOH 2.0 モル/l) 200 ml の混液を、水 100 ml を入れた 500 ml 容のビーカーに 5℃ で攪拌しながら加入し反応懸濁液の pH を 11.0 ~ 12.0 の間に保持しながら反応を行なう。得られた反応懸濁物を実施例 1 と同様に処理する。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=5.7$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å)	7.49	3.70	2.58	2.37	1.52
I/I ₀	100	45	20	18	8

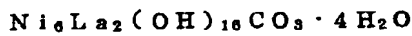
MgO	25.3% (6.04)
-----	--------------

37

Bi_2O_3	48.4% (1.0)
CO_2	4.5% (0.98)
H_2O	22.4% (1200)

実施例 24

15.0 gの $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と85.0 gの $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水200 mlに溶解した液、ならびに Na_2CO_3 2.1 gを水100 mlの水に溶解した液を、水100 mlを入れてある500 ml容のビーカーに、2.0 モル/l NaOH 水溶液と共に滴下する。この場合反応懸濁液のpHが7.0~8.0となるように NaOH 水溶液の滴下を調節する。得られた反応懸濁液をオートクレープに移し、150℃で12時間水熱処理を行ない、以下実施例1と同様に処理する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K=6.1$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8 \quad 20$$

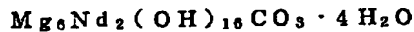
d(Å) 7.89 8.81 2.64 2.37 2.06 1.54

I/I₀ 100 56 21 12 9 5

NiO	44.0% (6.01)
La_2O_3	32.0% (1.0)
CO_2	4.3% (1.02)
H_2O	21.2% (12.10)

実施例 25

17.5 gの $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と24.4 gの $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水200 mlに溶解した液、ならびに Na_2CO_3 2.1 gと NaOH 12.8 gを水200 mlに溶解した液を水60 mlを入れた500 ml容のビーカーに、常温で攪拌しながらpHが10.0~11.0になるようにして滴下する。反応は N_2 ガス雰囲気中で行なう。得られた反応懸濁液を実施例1と同様に処理する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K=5.7$$

$$x/y=8$$

$$z/(x+y)=1/8 \quad 40$$

d(Å) 7.89 8.86 2.71 2.37 2.09

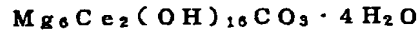
I/I₀ 100 28 13 9 4

38

MgO	28.6% (5.91)
Nd_2O_3	40.3% (1.0)
CO_2	5.0% (0.95)
H_2O	25.7% (11.90)

5 実施例 26

15.0 gの $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、8.0 gの NH_4Cl および24.4 gの $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水200 mlに溶解した液、ならびに Na_2CO_3 2.1 gと NaOH 13.0 gを水200 mlに溶解した液を、水100 mlを入れた四ツ口フラスコに N_2 ガス雰囲気中で滴加し、反応懸濁液のpHが11.0以上に保たれるように両液の適下量を調節する。得られた反応懸濁液を N_2 ガス雰囲気中で脱水乾燥し、水200 mlで水洗し、再び N_2 ガス気流中で60℃で15時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K=5.7$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8 \quad 20$$

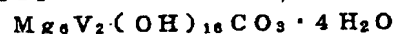
d(Å) 7.89 8.85 2.64 2.37 1.53 1.50

I/I₀ 100 38 21 11 6 6

MgO	29.0% (6.04)
Ce_2O_3	39.3% (1.0)
CO_2	5.7% (1.08)
H_2O	25.8% (12.00)

実施例 27

3.2 gの VCl_3 と24.5 gの $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水200 mlに溶解した液、ならびに Na_2CO_3 2.1 gと NaOH 13.0 gを水100 mlに溶解した液を、脱気したイオン交換水100 mlを入れた500 ml容の四ツ口フラスコに N_2 ガスを通じながら滴下し、pHが10.0~11.0となるよう液の滴下を調節する。得られた反応懸濁液を N_2 ガス雰囲気中で脱水し、 N_2 ガス気流中で60℃で乾燥し、100 mlの脱気したイオン交換水で洗浄し、 N_2 ガス気流中で60℃で15時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K=5.7$$

$$x/y=3$$

39

$$z/(x+y) = 1/8$$

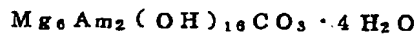
d(Å)	7.89	4.01	2.71	2.40	1.54	1.50
I/I ₀	100	52	21	18	6	6

MgO 37.1% (6.00)

V₂O₅ 23.8% (1.0)CO₂ 6.0% (0.89)H₂O 38.2% (12.0)

実施例 28

84 mg の硝酸アメリシウムと49 mg の MgCl₂ · 6H₂O を含有する水溶液40 ml と、Na₂CO₃ 10 mg を水10 ml に溶解した溶液を、水20 ml を入れた100 ml 容のビーカーに常温で攪拌しながら滴下し、pHを10.0~11.5に保つように0.1N-NaOH水溶液を加えて調節する。得られた反応懸濁液を実施例1と同様に処理する。生成物のX線回折分析結果は次ぎのとおりである。



$$K=5.7$$

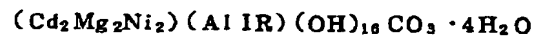
$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å)	8.66	3.97	2.61	2.85	1.55	1.51
I/I ₀	100	47	17	9	6	6

実施例 29

12.3 g のCd(NO₃)₂ · 4H₂O、8.1 g のMgCl₂ · 6H₂O、11.6 g のNi(NO₃)₂ · 6H₂O、7.5 g のAl(NO₃)₃ · 9H₂O及び4.4 g のInCl₃ を200 ml の水に溶解し、濃硝酸を加えてpH1に調整する。別にNa₂CO₃ 2.1 g とNaOH 18 g を水200 ml に溶解し、この両液を水100 ml を入れた500 ml 容のビーカーにpHを12~13を保つように滴下する。得られた反応懸濁液を実施例1と同様に処理する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$\text{Cd}-\text{CO}_3 \text{ 系 } K=0$$

$$\text{Mg}-\text{CO}_3 \text{ 系 } K=5.7$$

$$\text{Ni}-\text{CO}_3 \text{ 系 } K=6.1$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

40

d(Å)	7.76	3.85	2.52	2.37	1.51
I/I ₀	100	48	21	10	7

CdO 27.0% (1.98)

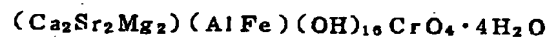
MgO 9.0% (2.10)

NiO 15.8% (2.00)

Al₂O₃ 5.4% (0.50)I₂O₃ 14.8% (0.50)CO₂ 4.7% (1.01)H₂O 28.0% (12.05)

実施例 30

8.8 g のCaCl₂ · 6H₂O、10.6 g のSrCl₂ · 6H₂O、7.8 g のMgCl₂ · 6H₂O、7.5 g のAl(NO₃)₃ · 9H₂O及び5.4 g のFeCl₃ · 6H₂Oを水200 ml に溶解し、別に4.7 g のNa₂CrO₄ · 4H₂Oを水100 ml に溶解する。この両液を2.0モル/l NaOH水溶液と共に、水100 ml を入れた4ツロフラスコにN₂ ガスを通じながら常温で攪拌下に滴下する。この際pHを18以上を保つようにNaOH水溶液の滴下を調節する。得られた反応懸濁液をN₂ ガス雰囲気中で濾過し、脱炭酸した水200 ml で同じくN₂ ガス雰囲気中で水洗し、N₂ ガス気流中で60℃で10時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$\text{Ca}-\text{CrO}_4 \text{ 系 } K=0$$

$$\text{Sr}-\text{CrO}_4 \text{ 系 } K=0$$

$$\text{Mg}-\text{CrO}_4 \text{ 系 } K=11.5$$

$$x/y=8$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å)	7.60	3.70	2.42	2.36
I/I ₀	100	52	21	10

CaO 18.2% (2.01)

SrO 28.8% (1.97)

MgO 9.4% (2.00)

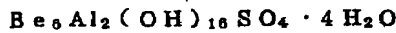
Al₂O₃ 6.0% (0.50)I₂O₃ 9.1% (0.49)CrO₄ 13.7% (0.97)H₂O 24.8% (11.80)

実施例 31

硫酸ソーダ溶液(Na₂SO₄ 0.785モル/l)

41

512 ml と苛性ソーダ溶液 (NaOH 2 モル/l) 160 ml の混合液ならびに硫酸ベリリウム溶液 (BeSO₄ 1.2 モル/l) 100 ml と硫酸アルミニウム溶液 (Al₂O₃ 0.2 モル/l) 100 ml の混合液を、50℃で60 ml の水を入れた500 ml 容のビーカーに攪拌下に滴下する。この際反応懸濁液のpHを10.0~10.5に保つように各液の滴下を調節する。得られた反応懸濁液を150℃でオートクレーブ中で水熱処理し、冷後反応混合物を実施例1と同様に処理する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K=22.1$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

$$d(\text{\AA}) \quad 6.32 \quad 3.18 \quad 2.35 \quad 1.87$$

$$I/I_0 \quad 100 \quad 51 \quad 18 \quad 9$$

$$\text{BeO} \quad 26.4\% (5.93)$$

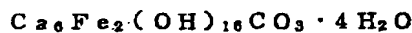
$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 18.2\% (1.0)$$

$$\text{SO}_3 \quad 17.5\% (1.22)$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 38.2\% (11.92)$$

実施例 32

塩化カルシウム溶液 (CaO 1.2 モル/l) 25 100 ml と塩化第二鉄溶液 (Fe₂O₃ 0.2 モル/l) 100 ml の混合液、ならびに苛性ソーダと炭酸ソーダの混合液 (NaOH 20 g、Na₂CO₃ 0.5 g/200 ml) を、水100 ml を入れた500 ml 容のビーカー中に常温で攪拌しながら 30 滴下する。この際反応懸濁液のpHを13.5以上に保つように滴下を調節する。得られた反応懸濁液を減圧で脱水し、水250 ml で洗浄し、70℃で10時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K=-8.0$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

$$d(\text{\AA}) \quad 7.89 \quad 3.81 \quad 2.56 \quad 2.34 \quad 1.52$$

$$I/I_0 \quad 100 \quad 42 \quad 12 \quad 9 \quad 4$$

$$\text{CaO} \quad 44.6\% (6.02)$$

42

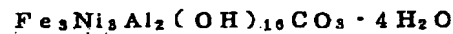
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad 21.1\% (1.00)$$

$$\text{CO}_2 \quad 6.8\% (1.08)$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 28.0\% (11.80)$$

実施例 33

5 16.7 g の FeSO₄ · 7H₂O と 17.5 g の Ni(NO₃)₂ · 6H₂O を、酸化を防ぐために脱酸素したイオン交換水100 ml に溶解し、Na₂CO₃ 2.1 g と NaOH 12.8 g を同様に脱酸素したイオン交換水200 ml に溶解し、両液 10 を Al₂O₃ として 0.2 モル/l の硫酸アルミニウム溶液100 ml と共に、窒素ガスを通して非酸化性雰囲気とした水100 ml を入れた四ツ口フラスコ中に、常温で攪拌しながら連続的に滴下する。この際 pH がフラスコ中に封入した pH 電極 15 により 10 ± 0.2 に保たれるように滴下を調節する。得られた反応懸濁液を N₂ ガス雰囲気中で脱水したのち、N₂ ガス気流中で乾燥し、100 ml の脱酸素したイオン交換水で水洗し、N₂ ガス気流中で乾燥する。生成物の分析結果は次ぎの 20 とおりである。



$$\text{Fe}-\text{CO}_3 \text{ 系 } K=4.6$$

$$\text{Ni}-\text{CO}_3 \text{ 系 } K=6.1$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

$$d(\text{\AA}) \quad 7.89 \quad 3.98 \quad 2.64 \quad 2.31$$

$$I/I_0 \quad 100 \quad 53 \quad 19 \quad 9$$

$$\text{FeO} \quad 27.0\% (8.02)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 12.7\% (1.0)$$

$$\text{NiO} \quad 28.5\% (8.07)$$

$$\text{CO}_2 \quad 5.8\% (1.05)$$

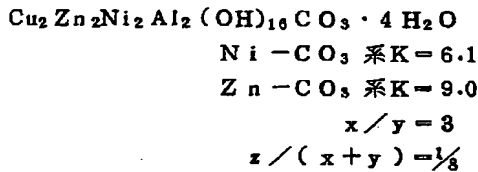
$$\text{H}_2\text{O} \quad 27.0\% (12.0)$$

35 実施例 34

7.25 g 硝酸銅 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O、8.95 g の硝酸亜鉛 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O および 8.75 g の硝酸ニッケル Ni(NO₃)₂ · 6H₂O を水100 ml に溶解した液を、Al₂O₃ 40 として 0.2 モル/l の硝酸アルミニウム溶液 100 ml と混合する。0.785 モル/l の炭酸ソーダ溶液 25.6 ml と 2 モル/l の苛性ソーダ溶液 160 ml の混合液を前記の混合液と共に、水 100 ml を入れた 500 ml 容のビーカーに 30

43

±1℃で攪拌しながら連続的に滴下し、反応懸濁物のpHを10±0.3に調節する。得られた反応懸濁液を減圧脱水し水200mlで洗浄したのち80℃で10時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

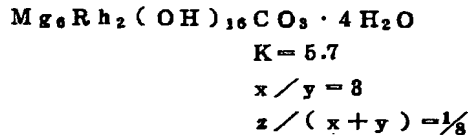


d(Å)	7.78	3.86	2.58	2.40	1.53
I/I ₀	100	82	11	9	4

CuO	18.5%(1.95)
ZnO	19.1%(1.97)
NiO	18.0%(2.02)
Al ₂ O ₃	12.2%(1.0)
CO ₂	5.8%(1.01)
H ₂ O	26.0%(12.05)

実施例 35

Rh₂O₃として0.2モル/lの塩化ロジウム溶液100mlをMgOとして1.2モル/lの塩化マグネシウム溶液100mlと混合する。0.785モル/lの炭酸ソーダ溶液4モル/lの水酸化カリウム溶液80mlとの混合液を前記の混合液と共に、80mlの水を入れた500ml容のビーカーに滴下し、反応温度を8~10℃、pHを10~11に保つ。得られた反応懸濁液を速かに脱水し、水200mlで洗浄したのち60℃で15時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



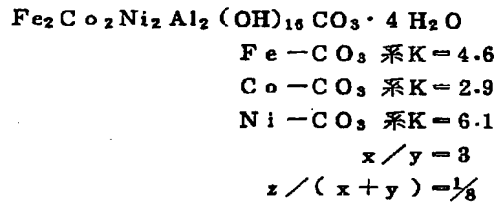
d(Å)	7.82	3.78	2.60	2.40	1.52
I/I ₀	100	52	21	15	7

MgO	32.2%(6.10)
Rh ₂ O ₃	33.8%(1.0)
CO ₂	5.8%(1.01)
H ₂ O	28.6%(12.10)

44

実施例 36

8.82gの硫酸第一鉄FeSO₄·7H₂O、8.75gの硝酸コバルトCo(NO₃)₂·6H₂Oおよび8.75gの硝酸ニッケルNi(NO₃)₂·6H₂O 5を脱酸素したイオン交換水100mlに溶解した液を同じく脱酸素したイオン交換水に溶解した0.2モル/lの硫酸アルミニウム溶液100mlと混合する。0.785モル/lの炭酸ソーダ溶液25.6mlと2.0モル/lの苛性ソーダ溶液160 10mlとの混合液を前記の混合液と共に、窒素ガスを通じている水50mlを入れた四ツ口フラスコに常温で攪拌しながら連続的に滴下し、pHを10±0.2に保つ。得られた反応懸濁液をN₂ガス雰囲気中で乾燥し、水100mlで洗浄したのち60 15℃で12時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



d(Å)	7.89	3.88	2.59	2.32	1.51
I/I ₀	100	48	20	12	10

FeO	17.8%(1.96)
CoO	18.7%(1.97)
NiO	19.0%(2.00)
Al ₂ O ₃	13.0%(1.0)
CO ₂	5.9%(1.10)
H ₂ O	26.5%(11.7)

実施例 37

塩酸でpH1とした塩酸酸性のビスマス溶液 35 (Bi₂O₃として0.2モル/l)100mlを硝酸第一ニッケル溶液(NiOとして1.2モル/l)100mlとの混合する。0.785モル/lの炭酸ソーダ溶液25.6mlと2.0モル/lの苛性ソーダ溶液160mlとの混合液を前記の混合液と 40 共に、水50mlを入れた500ml容のビーカーに滴下し、反応温度を5℃、pHを11~12を保つ。得られた反応懸濁液を減圧脱水し、氷水200mlで洗浄したのち50℃で20時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

45

$\text{Ni}_3\text{Bi}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					
$K=6.1$					
$x/y=3$					
$z/(x+y)=1/8$					
$d(\text{\AA})$	7.49	3.70	2.50	2.48	1.57
I/I_0	100	51	18	18	9
NiO	38.0% (6.00)				
Bi_2O_3	39.6% (1.0)				
CO_2	3.8% (1.01)				
H_2O	18.1% (11.85)				

実施例 38

32.0 gの塩化ストロンチウム $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と13.2 gの塩化イットリウム $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を200 mlの水に溶解した溶液を、0.785モル/lの炭酸ソーダ溶液10 ml及び4モル/lの苛性ソーダ溶液と共に水60 mlを入れた500 ml容のビーカーに常温で攪拌しながら滴下し、pHを13.0~13.5に調節する。反応懸濁液をオートクレーブ中で150℃及び5気圧の条件で水熱処理したのち減圧脱水し、水250 mlで洗浄し、70℃で15時間乾燥する。生成物の分析結果は次のとおりである。

$\text{Sr}_6\text{Y}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					
$K=5.5$					
$x/y=3$					
$z/(x+y)=1/8$					
$d(\text{\AA})$	7.89	3.96	2.65	1.99	
I/I_0	100	38	11	8	
SrO	56.4% (6.13)				
Y_2O_3	20.0% (1.0)				
CO_3	4.3% (1.10)				
H_2O	19.1% (11.90)				

実施例 39

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のモル比が1:4であるマグネシウム塩の混合物を用いて調製されたMgOとして0.6モル/lの水溶液1、濃塩酸でpHを1にして加水分解を防いだ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の0.2モル/l水溶液2、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の0.1モル/l水溶液3及び2.0モル/l NaOH水溶液4を、定量ポン

46

プでそれぞれ20 ml/分、20 ml/分、20 ml/分、1.8 ml/分の流量で、 $10 \pm 1^\circ\text{C}$ に制御された反応槽に注加する。反応槽は2000 ml容の円筒型で定速攪拌機により定速攪拌し、あらかじめ水500 mlを入れてある。その際8価の水酸化クロムの重合の発達が弱いpHである8~9にpHを制御するため、苛性ソーダ水溶液の供給量を調節してpHを 8.5 ± 0.1 に保つ。オーバーフローして来る反応懸濁液を反応直後より90分までは捨て、その後のものを採取し、オートクレーブ中で150℃で5時間水熱処理する。以下実施例38と同様に処理する。生成物の分析結果は次のとおりである。

$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					
$K=5.7$					
$x/y=3$					
$z/(x+y)=1/8$					
$d(\text{\AA})$	7.89	3.90	2.61	1.54	1.52
I/I_0	100	42	25	10	4
MgO	37.5% (6.16)				
Cr_2O_3	23.0% (1.0)				
CO_2	6.0% (1.01)				
H_2O	33.2% (12.20)				

実施例 40

MgOとして1.2モル/lの塩化マグネシウム溶液100 mlに塩化第2鉄($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.6 g、硝酸第2クロム $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 5.3 g及び硝酸アルミニウム $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 5.0 gを溶解し、濃塩酸でpHを1とした塩酸酸性溶液100 mlを調製する。この溶液をモル/lの炭酸ソーダ溶液25.6 ml及び2.0モル/lの苛性ソーダ溶液と共に水80 mlを入れた500 ml容のビーカーに常温で攪拌しながら滴下する。この際pHを18以上に保つように苛性ソーダ溶液の滴下量を調節する。反応懸濁液を減圧で脱水し、水洗して乾燥する。生成物の分析結果は次のとおりである。

$\text{Mg}_6\text{Fe}_{2/3}\text{Cr}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					
$K=5.7$					
$x/y=3$					
$z/(x+y)=1/8$					

47

d (Å)	7.96	3.97	2.64	2.85	1.56	1.53
I/I ₀	100	85	13	9	6	6

MgO	37.4% (5.92)
Fe ₂ O ₃	8.8% (0.85)
Cr ₂ O ₃	7.9% (0.33)
Al ₂ O ₃	5.8% (0.38)
CO ₂	7.8% (1.10)
H ₂ O	28.6% (12.00)

実施例 41

硝酸亜鉛〔Zn(NO₃)₂・6H₂O〕8.0g
及び硝酸カドミウム〔Cd(NO₃)₂・4H₂O〕
18.5gを水100mlに溶解した液と硝酸アル
ミニウム溶液(Al₂O₃として0.2モル/l)
100mlを混合する。この混合液を0.185モ
ル/lの炭酸ソーダ溶液200ml及び2.0モル/
lの苛性ソーダ溶液と共に水100mlを入れた
500ml容のビーカーに常温で攪拌しながら連
続的に滴下し、pHを11~12に保つ。反応懸
濁液を減圧で濾過し、水洗し、乾燥する。生成物
の分析結果は次のとおりである。

Zn-CO₃系 K=5.8Cd-CO₃系 K=0

$$x/y = 3$$

$$z/(x+y) = 1/8$$

d (Å)	7.75	3.80	2.67	2.28	1.54	1.50
I/I ₀	100	23	18	11	5	5

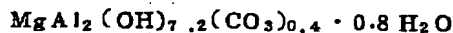
ZnO	24.8% (3.02)
CdO	38.7% (2.98)
Al ₂ O ₃	10.3% (1.0)
CO ₂	4.3% (0.97)
H ₂ O	21.8% (12.01)

実施例 24

Al₂(SO₄)₃・18H₂O及び
Mg(NO₃)₂・6H₂Oをそれぞれ0.4モル/
lの濃度となるように水に溶解する。この混合液
を0.2モル/l Na₂CO₃溶液及び4.0モル/l
NaOH溶液と共に、水500mlを入れた反応
槽に攪拌しながらそれぞれ20ml/分、15ml/
分は14ml/分の流量で供給する。反応槽は
80±1℃に制御できる恒温槽に入れておく。反

48

応開始後約20分でpHは安定し、その後は9.8
±0.1に保たれる。反応懸濁液は反応開始後約45
分でオーバーフローして来る。これを連続的に採
取し、80℃で5時間加熱する。連続反応を2時
間行ない加熱処理した反応懸濁液を減圧で脱水し、
水1000mlで洗浄し、80℃で10時間乾燥
する。生成物の分析結果は次のとおりである。



K=5.7

$$x/y = 1/2$$

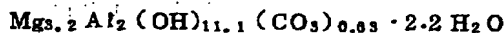
$$z/(x+y) = 1/7.5$$

d (Å)	7.34	3.63	2.55	2.28	1.94	1.52	1.48
I/I ₀	100	58	18	18	16	10	10

MgO	16.7% (1.00)
Al ₂ O ₃	42.3% (1.0)
CO ₂	7.5% (0.40)
H ₂ O	33.6% (4.40)

実施例 43

Al₂(SO₄)₃・18H₂Oを0.20モル/l
及びMgCl₂・6H₂Oを0.60モル/lに水に
溶解した混合溶液を、0.20モル/l Na₂CO₃
溶液と共に、それぞれ30ml/分および19
ml/分の流量で2l容の溢流装置付き反応槽に
アンモニアガスを底部より吹きこみながら供給す
る。反応槽にはあらかじめ水500mlを入れて
攪拌機により800r.p.m.で攪拌し、これを
80±1℃に制御できる恒温槽に入れておく。反
応槽の上部と中部にpHメーターと連動している
2個のpH電極を挿入し、反応懸濁液のpHが
9.5~10.0の範囲に保たれるようにアンモニア
ガスの吹き込み量を調節する。反応開始後約20
分でpHは安定し、その後は9.8±0.1の精度の
定常状態で反応が進行する。オーバーフローに
来る反応懸濁液の最初の40分間の部分は捨て、そ
れ以後のものを連続的に採取し、以下実施例24
と同様に処理する。ただし洗浄後に元の液量にな
るように水を加えて加熱処理を行なう。生成物の
分析結果は次のとおりである。



K=5.7

$$x/y = 1.6$$

49

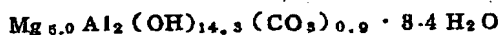
$$z/(x+y) = 1/8.25$$

d (Å)	7.62	3.81	2.57	2.28	1.98	1.52	1.49
I/I ₀	100	47	32	28	29	13	15

MgO	32.2% (3.20)
Al ₂ O ₃	25.6% (1.0)
CO ₂	6.9% (0.63)
H ₂ O	35.1% (7.80)

実施例 44

Al₂(SO₄)₃・18H₂Oを0.1モル/l及びMgCl₂・6H₂Oを0.50モル/lに水に溶解した混合溶液を、0.15モル/lのNa₂CO₃と共に、それぞれ25ml/分及び15ml/分の流量で実施例43と同様に反応槽に供給し、pHを10.0~10.5に調節する。以下実施例43と同様に処理して得られた生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K = 5.7$$

$$x/y = 2.5$$

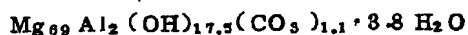
$$z/(x+y) = 1/7.7$$

d (Å)	7.62	3.81	2.58	2.28	1.98	1.52	1.48
I/I ₀	100	84	25	23	24	11	11

MgO	38.0% (5.03)
Al ₂ O ₃	19.2% (1.0)
CO ₂	7.8% (0.90)
H ₂ O	35.4% (10.50)

実施例 45

Al₂(SO₄)₃・18H₂Oを0.10モル/l及びMgCl₂・6H₂Oを0.70モル/lに水に溶解した混合溶液を、0.20モル/l Na₂CO₃溶液と共に、それぞれ45ml/分及び23ml/分の流量で実施例43と同様に反応槽に供給し、pHを10.2~10.7に調節する。以下実施例43と同様に処理し、ただし90℃で水熱処理して得られた生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K = 5.7$$

$$x/y = 8.45$$

50

$$z/(x+y) = 1/7.87$$

d (Å)	7.98	3.86	2.60	2.33	1.98	1.54	1.51
I/I ₀	100	37	24	24	18	12	12

MgO	42.8% (6.90)
Al ₂ O ₃	15.5% (1.0)
CO ₂	7.6% (1.13)
H ₂ O	34.6% (12.60)

10 実施例 46

Al₂(SO₄)₃・18H₂Oを0.10モル/l及びMgCl₂・6H₂Oを0.85モル/lに水に溶解した混合溶液を、0.20モル/l Na₂CO₃溶液と共に、それぞれ50ml/分及び35ml/分の流量で実施例43と同様に反応槽に供給し、pHを10.2~10.7に調節する。以下実施例45と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K = 5.7$$

$$x/y = 4.25$$

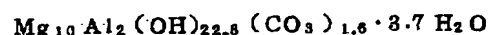
$$z/(x+y) = 1/7.78$$

d (Å)	8.11	4.02	2.61	2.35	1.54	1.52
I/I ₀	100	38	26	21	12	15

MgO	45.8% (8.50)
Al ₂ O ₃	13.5% (1.0)
CO ₂	8.0% (1.4)
H ₂ O	33.2% (13.90)

実施例 47

Al₂(SO₄)₃・18H₂Oを0.05モル/l及びMgCl₂・6H₂Oを0.50モル/lに水に溶解した混合溶液を、0.10モル/l Na₂CO₃溶液と共に、それぞれ30ml/分及び23ml/分の流量で実施例43と同様に反応槽に供給し、pHを10.3~10.8に調節する。以下実施例45と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K = 5.7$$

$$x/y = 5$$

51

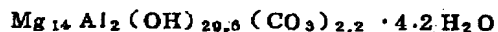
$$z/(x+y) = 1/7.5$$

d (Å)	8.16	4.07	2.60	1.89	1.54	1.52
I/I ₀	100	85	29	23	18	18

MgO	47.7% (10.00)
Al ₂ O ₃	12.1% (1.0)
CO ₂	8.8% (1.60)
H ₂ O	32.0% (15.10)

実施例 48

Al₂(SO₄)₃ · 18H₂Oを0.05モル/ℓ及びMgCl₂ · 6H₂Oを0.70モル/ℓに水に溶解した混合溶液を、0.10モル/ℓ Na₂CO₃水溶液と共に、それぞれ15ml/分及び15ml/分の流量で実施例45と同様に反応槽に供給し、pHを10.3~10.8に調節する。以下実施例45と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



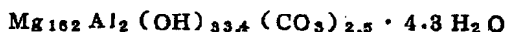
K=5.7
x/y=7
z/(x+y)=1/7.17

d (Å)	8.24	4.10	2.85	1.53
I/I ₀	100	12	6	4

MgO	51.0% (14.00)
Al ₂ O ₃	9.2% (1.0)
CO ₂	8.7% (2.20)
H ₂ O	31.2% (19.0)

実施例 49

Al₂(SO₄)₃ · 18H₂Oを0.05モル/ℓ及びMgCl₂ · 6H₂Oを0.80モル/ℓに水に溶解した混合溶液を、0.10モル/ℓ Na₂CO₃溶液と共に、それぞれ30ml/分および34ml/分の流量で実施例48と同様に反応槽に供給し、pHを10.3~10.8に調節する。以下実施例45と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



K=5.7
x/y=8.1

52

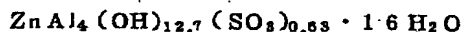
$$z/(x+y) = 1/2.8$$

d (Å)	8.28	4.13	1.54
I/I ₀	100	6	4

MgO	52.4% (16.20)
Al ₂ O ₃	8.2% (1.0)
CO ₂	8.9% (2.50)
H ₂ O	30.4% (21.0)

10 実施例 50

Zn(NO₃)₂ · 6H₂Oを0.10モル/ℓ及びAl(NO₃)₃ · 9H₂Oを0.40モル/ℓに水に溶解した混合溶液を、0.20モル/ℓ Na₂SO₄水溶液及びNaOH水溶液と共に、それぞれの4ml/分、22.5ml/分及び25.5ml/分の流量で2ℓ容の溢流装置付き円筒形反応槽に供給する。反応槽には水500mlが入れてあり、定速攪拌機で攪拌され、pHメーター及び記録計と連動されているpH電極が挿入されている。反応槽は40±1℃に温度調整され、反応液も前もつて40±1℃にしておく初めにpHが9.2~9.7になるようにNaOH水溶液の添加量を調節し、反応の安定した時点でpH9.5±0.1に制御する。反応を5時間行ない、反応開始より2時間の間にオーバーフローして来る液を捨て、それ以後の反応懸濁液を採取する。この反応懸濁液を減圧で脱水し、水洗し、80℃で乾燥する。生成物の分析結果は次のとおりである。



K=11.2
x/y=1/4
z/(x+y)=1/7.93

d (Å)	7.55	3.77	2.58	1.52
I/I ₀	100	28	20	9

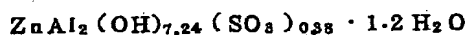
ZnO	17.4% (1.00)
Al ₂ O ₃	43.7% (2.0)
SO ₃	8.4% (0.63)
H ₂ O	30.8% (8.0)

実施例 51

Zn(NO₃)₂ · 6H₂Oを0.30モル/ℓ及びAl(NO₃)₃ · 9H₂Oを0.60モル/ℓに

53

水に溶解した混合溶液を、0.20モル/l Na_2SO_3 水溶液及び2N-NaOH水溶液と共に、それぞれ20ml/分、19ml/分及び22ml/分の流量で実施例50と同様に反応槽に供給し、pHを9.5~10.0に調節する。以下実施例50と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



$$\begin{aligned} K &= 11.2 \\ x/y &= 1/2 \\ z/(x+y) &= 1/7.9 \end{aligned}$$

d(Å) 7.62 3.94 2.58 2.28 1.93 1.58 1.50

I/I₀ 100 31 34 22 18 10 12

ZnO 27.7% (1.00)

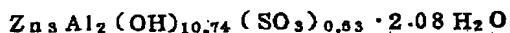
Al₂O₃ 34.8% (1.0)

SO₂ 8.1% (0.88)

H₂O 29.5% (4.8)

実施例 52

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.30モル/l及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を0.20モル/lに水に混合溶液を、0.10モル/l Na_2SO_3 水溶液及び2N-NaOH水溶液と共に、それぞれ40ml/分、25ml/分及び21.5ml/分の流量で実施例50と同様に反応槽に供給し、pHを9.5~10.0に調節する。以下実施例50と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



$$\begin{aligned} K &= 11.2 \\ x/y &= 1.5 \\ z/(x+y) &= 1/7.98 \end{aligned}$$

d(Å) 7.69 3.80 2.59 2.30 1.94 1.58 1.50

I/I₀ 100 30 31 22 20 15 16

ZnO 46.0% (3.00)

Al₂O₃ 19.8% (1.0)

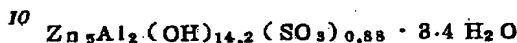
SO₃ 7.6% (0.68)

H₂O 26.3% (7.65)

実施例 58

54

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.50モル/l及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を0.20モル/lに水に溶解した混合溶液を0.20モル/l Na_2SO_3 水溶液及び4N-NaOH水溶液と共に、それぞれ6.0ml/分、26.4ml/分及び22ml/分の流量で実施例50と同様に反応槽に供給し、pHを9.7~10.3に調節する。以下実施例50と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



$$\begin{aligned} K &= 11.2 \\ x/y &= 2.5 \\ z/(x+y) &= 1/7.95 \end{aligned}$$

d(Å) 7.75 3.85 2.61 2.31 1.96 1.54 1.51

I/I₀ 100 40 42 31 18 21 21

ZnO 52.5% (5.00)

Al₂O₃ 13.0% (1.0)

SO₂ 17.8% (0.88)

H₂O 25.1% (10.50)

実施例 54

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の1.2モル/l水溶液、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の0.4モル/l水溶液、 Na_2SO_3 の0.2モル/l水溶液及びKOHの4.0モル/l水溶液を、それぞれ10ml/分、10ml/分、15ml/分及び約8ml/分の流量で実施例50と同様に反応槽に供給し、pHを10.0~10.5に調節する。以下実施例50と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



$$\begin{aligned} K &= 11.2 \\ x/y &= 3 \\ z/(x+y) &= 1/3 \end{aligned}$$

d(Å) 7.75 3.80 2.60 2.31 1.95 1.54 1.51

I/I₀ 100 28 10 9 9 4 4

ZnO 55.2% (6.00)

Al₂O₃ 11.5% (1.0)

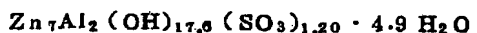
SO₃ 7.4% (1.00)

H₂O 24.5% (12.00)

実施例 55

55

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を0.70モル/ℓ及び
 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を0.20モル/ℓに
 水に溶解した混合溶液を0.20モル/ℓ Na_2SO_3
 水溶液及び $NaOH$ 水溶液と共に、それぞれ20
 ml/分、11.5 ml/分及び18 ml/分の流
 量で実施例50と同様に反応槽に供給し、pHを
 9.8~10.3に調節する。以下実施例50と同様
 に処理して得られる生成物の分析結果は次のと
 おりである。



$$K=11.2$$

$$x/y=3.5$$

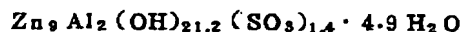
$$z/(x+y)=1/7.5$$

d(Å)	7.82	8.91	2.61	2.31	1.96	1.54	1.52
I/I ₀	100	28	25	15	10	12	12

ZnO	56.7%(7.10)
Al ₂ O ₃	10.0%(1.0)
SO ₃	7.5%(1.20)
H ₂ O	24.2%(13.70)

実施例 56

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を0.90モル/ℓ及
 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を0.20モル/ℓに
 水に溶解した混合溶液を0.20モル/ℓ Na_2SO_3
 水溶液及び $NaOH$ 水溶液と共に、それぞれ20
 ml/分、14 ml/分、21 ml/分の流量で
 実施例50と同様に反応槽に供給し、pHを9.8
 ~10.5に調節する。以下実施例50と同様に処
 理して得られる生成物の分析結果は次のとおり
 である。



$$K=11.2$$

$$x/y=4.5$$

$$z/(x+y)=1/7.85$$

d(Å)	7.85	8.92	2.61	2.32	1.94	1.55	1.52
I/I ₀	100	28	25	18	10	12	12

ZnO	60.0%(9.00)
Al ₂ O ₃	8.4%(1.0)
SO ₂	7.4%(1.40)
H ₂ O	22.8%(15.50)

56

実施例 57

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ の0.25モル/ℓ溶液に
 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 及び
 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を MgO として0.75
 モル/ℓの濃度となるように溶解した混合溶液を、
 0.75モル/ℓ K_2CrO_4 水溶液及び4.8モル/ℓ
 $NaOH$ 溶液と共に、それぞれ28.8 ml/分、
 36.0 ml/分及び12 ml/分の流量で水500
 mlを入れた2100 ml容の直径2mmの合成樹脂
 製反応管の上部から注加する。この反応管は温
 度を60±2℃に設定された恒温槽に浸してあり、
 溢流装置を有し、定速攪拌機により880 r.p.m
 で攪拌され、pH記録計と連動しているpH電極
 が挿入されている。pHを10.5~11.0に調節
 して反応を6時間行ない、反応開始後1時間まで
 にオーバーフローした反応懸濁液を捨て、それ以
 後のものを採取する。この反応懸濁液を減圧で脱
 水し、水洗し、80℃で10時間乾燥する。生成
 物の分析結果は次のとおりである。



$$K=11.5$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

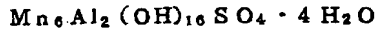
d(Å)	7.62	3.81	2.60	2.33	1.53	1.54
I/I ₀	100	42.7	29.5	22.3	9.1	6.8

MgO	36.4%(6.00)
Al ₂ O ₃	15.1%(1.0)
CrO ₃	15.0%(1.00)
H ₂ O	82.5%(12.00)

実施例 58

500 ml容のビーカーに15.0 gの
 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と34.4 gの
 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を入れ、水に溶解して
 200 mlとする。これに5.4 gの $Na_2SO_4 \cdot$
 $7H_2O$ を100 mlの水に溶解した液と2.0モ
 ル/ℓ $NaOH$ 溶液を滴下し、pH7.5で反応を
 終了する。反応懸濁液を減圧で脱水し、水200
 mlで洗浄し、70℃で12時間乾燥する。操作
 はすべて N_2 気流中で行なう。生成物の分析結果
 は次のとおりである。

57



$$K=13.9$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 9.16 4.50 2.65 1.53

I/I₀ 100 80 23 13

MnO 50.5% (6.00)

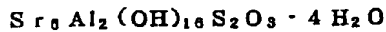
Al₂O₃ 12.2% (1.0)

SO₃ 10.5% (1.09)

H₂O 25.8% (12.00)

実施例 59

実施例 58と同様にしてビーカー中で15.0 gのAl(NO₃)₃ · 9H₂O及び34.4 gのSr(NO₃)₂ · 4H₂Oを水に溶解して200 mlとし、これに7.4 gのNa₂S₂O₃ · 5H₂Oを水100 mlに溶解した液と2.0モル/lの脱炭酸した水を使つたNaOH水溶液を滴下し、反応懸濁液のpHをきわめて徐々に上げて最終的に1.8として反応終了する。以下実施例58と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=4.5$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 7.65 8.80 2.67 1.53

I/I₀ 100 48 85 29

SrO 60.2% (6.00)

Al₂O₃ 9.8% (1.0)

S₂O₃ 11.0% (1.10)

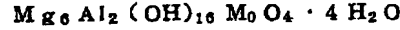
H₂O 20.8% (12.00)

実施例 60

24.4 gのMgCl₂ · 6H₂Oと15.0 gのAl₂(NO₃)₃ · 9H₂Oを水200 mlに溶解した液ならびに18.5 gのK₂MnO₄と13.0 gのNaOHを水200 mlに溶解した液を、水60 mlを入れたビーカーに滴下する。この際反応懸濁液のpHを10.0~11.0に保ち、温度25~30℃とする。反応懸濁液は70℃で5時間加熱し、冷後実施例58と同様に処理して得られる生

58

成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=10.6$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 8.93 4.47 2.63 1.51

I/I₀ 100 70 20 50

MgO 33.8% (6.04)

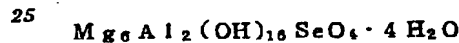
Al₂O₃ 14.2% (1.0)

MnO₄²⁻ 22.2% (1.00)

H₂O 80.0% (11.90)

実施例 61

24.4 gのMgCl₂ · 6H₂Oと15.0 gのAl(NO₃)₃ · 9H₂Oを水200 mlに溶解した液ならびに8.8 gのK₂SeO₄を水100 mlに溶解した液を、水80 mlを入れたビーカーに2.0モル/l NaOH溶液で反応懸濁液のpHを10.0~11.0に保ちながら滴下し、反応温度を20~30℃とする。反応懸濁液を90℃で3時間加熱し冷後実施例58と同様に処理し、60℃で乾燥して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=5.8$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 8.18 4.09 2.60 1.53

I/I₀ 100 40 18 23

MgO 34.2% (5.96)

Al₂O₃ 14.5% (1.0)

SeO₄ 20.3% (1.00)

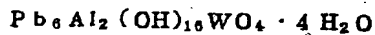
H₂O 30.7% (12.0)

実施例 62

39.8 gのPb(NO₃)₂と15.0 gのAl(NO₃)₃ · 9H₂Oを水200 mlに溶解した液ならびに13.2 gのNa₂WO₄ · 2H₂Oと12.0 gのNaOHを水200 mlに溶解した液を、水100 mlを入れたビーカーにpHが10.0~11.0に保たれるよう注意しながら攪拌下に注加し、反応温度を20~30℃とする。反

59

応懸濁液を実施例61と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=7.2$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 8.22 4.11 2.65 2.34 1.99 1.52 1.50

I/I₀ 100 38 16 16 16 12 15

PbO 69.6% (6.05)

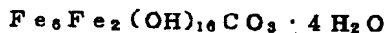
Al₂O₃ 5.3% (1.0)

WO₄ 12.0% (1.10)

H₂O 11.2% (12.10)

実施例 63

10.8gのFeCl₃・6H₂Oと33.4gのFeSO₄・7H₂Oをイオン交換水800mlに溶解し、濃塩酸を加えてpHを1とした溶液、Na₂CO₃2.1gをイオン交換水100mlに溶解した溶液ならびに2.0モル/l NaOH水溶液を、水150mlを入れたフラスコに、pHを10.5~11.5に保つように注加する。この場合反応はN₂+H₂混合ガスによる還元雰囲気で行なう。反応懸濁液を同じガス雰囲気中で乾燥し、水洗し、再び乾燥する。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=4.6$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 8.04 4.02 2.56 1.56 1.53

I/I₀ 100 30 26 20 18

FeO 50.7% (6.60)

Fe₂O₃ 18.8% (1.0)

CO₂ 5.16% (1.08)

H₂O 25.80% (12.00)

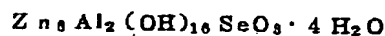
実施例 64

Zn(NO₃)₂・6H₂Oを0.08モル/l及びAl(NO₃)₃・9H₂Oを0.02モル/lにエチルアルコールに溶解した混合溶液を、K₂SeO₃の0.05モル/lエチルアルコール溶

60

液及びKOHの0.4モル/lエチルアルコール溶液と共に、30ml/分、90ml/分及び約12ml/分の流量でエチルアルコール500mlを入れた反応槽に注加し、pHが10.0~10.5になるようにKOHアルコール溶液の添加量を調節する。

KOH及びK₂SeO₃の溶液は反応槽底部より、硝酸亜鉛及び硝酸アルミニウムの混液は反応槽の上部より供給し、攪拌しながら液温を30±1℃にする。反応開始より60分間はオーバーフローして来る反応懸濁液を捨て、それ以後の反応懸濁液を採取する。4時間後に反応を終了し、採取した反応懸濁物を減圧にて脱水し水洗し、70℃で乾燥する。生成物の分析結果は次のとおりである。



$$K=8.9$$

$$x/y=3$$

$$z/(x+y)=1/8$$

d(Å) 8.07 3.97 2.59 2.31 1.96 1.54 1.51

I/I₀ 100 32 15 6 6 4 8

ZnO 54.0% (6.00)

Al₂O₃ 11.8% (1)

SeO₃ 12.0% (1.01)

H₂O 24.0% (12.00)

実施例 65

29.0gのCu(NO₃)₂・8H₂Oと15.0gのAl(NO₃)₃・9H₂Oを水200mlに溶解した溶液ならびに12.0gのNa₂Cr₂O₇・2H₂Oを水100mlに溶解した溶液を、水100mlを入れたビーカーに滴下し、pHが約6.0以下に保たれるように2.0モル/l NaOH水溶液を滴下する。反応温度は20~80℃とする。反応懸濁液を実施例61と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次のとおりである。なおこの反応はすべて脱炭酸した水を用い、反応及び後処理は濃厚NaOH水溶液中を通じてCO₂ガスを吸収せしめた空気中で行なう。



$$K=11.5$$

$$x/y=3$$

61

$$z/(x+y) = \frac{1}{8}$$

d(Å)	8.66	4.99	2.49	1.52
I/I ₀	100	80	80	15

CuO	48.3% (6.20)
Al ₂ O ₃	10.0% (1.0)
Cr ₂ O ₇	19.8% (1.04)
H ₂ O	22.1% (12.40)

62

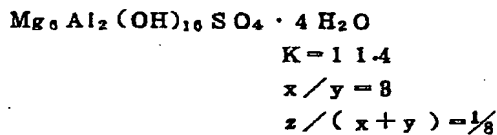
$$z/(x+y) = \frac{1}{8}$$

d(Å)	7.96	8.98	2.60	2.33	1.53
I/I ₀	100	50	26	30	80

MgO	27.1% (6.00)
Al ₂ O ₃	11.3% (1.0)
Pt(CN) ₄	35.2% (1.0)
H ₂ O	25.4% (12.10)

実施例 66

24.4 gのMgCl₂・6H₂Oと15.0 gのAl(NO₃)₃・9H₂Oを水200 mlに溶解した溶液ならびにK₂SO₄ 6.9 gを水100 mlに溶解した液を、水100 mlを入れたビーカーに実施例65と同様にして滴下しpHを9.5~10.5に保つ。反応懸濁液を同様に処理し、ただし80℃で乾燥して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

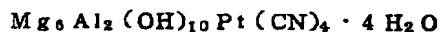


d(Å)	8.18	4.06	2.59	1.52
I/I ₀	100	85	17	17

MgO	36.9% (6.00)
Al ₂ O ₃	15.5% (1.0)
SO ₃	12.3% (1.00)
H ₂ O	38.0% (12.00)

実施例 67

24.4 gのMgCl₂・6H₂Oと15.0 gのAl(NO₃)₃・9H₂Oを水200 mlに溶解した溶液ならびに8.7 gのK₂[Pt(CN)₄]・3H₂Oを熱水100 mlに溶解した溶液を、水80 mlを入れたビーカーに実施例65と同様にして滴下してpHを9.5~10.5を保つ。反応温度を60~70℃とし、得られた反応懸濁液を90℃で5時間処理したのも実施例66と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

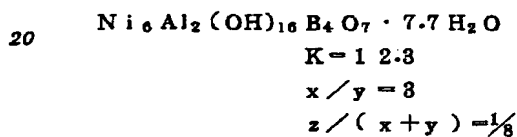


$$K=10.7$$

$$x/y=3$$

10 実施例 68

85.0 gのNi(NO₃)₂・6H₂Oと15.0 gのAl(NO₃)₃・9H₂Oを水200 mlに溶解した溶液ならびに18.0 gのK₂B₄O₇・5H₂Oを温水100 mlに溶解した溶液を、水180 mlを入れたビーカーに実施例65と同様に滴下し、pHを6.0~7.0に保つ。反応懸濁液を実施例66と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



d(Å)	7.82	8.86	2.69	1.53
I/I ₀	100	46	20	20

NiO	46.3% (6.00)
Al ₂ O ₃	10.3% (1.0)
B ₄ O ₇	14.3% (1.00)
H ₂ O	29.0% (15.7)

実施例 69

24.4 gのMgCl₂・6H₂Oと15.0 gのAl(NO₃)₃・9H₂Oを水200 mlに溶解した溶液ならびに14.8 gのNa₂HPO₄・12H₂Oを水100 mlに溶解した溶液を、水60 mlを入れたビーカーに実施例65と同様にして滴下し、pHを9.5~10.5を保つ。反応懸濁液を実施例65と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$K=6.5$$

$$x/y=3$$

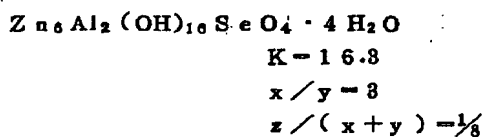
$$z/(x+y) = \frac{1}{8}$$

63

d (Å)	7.89	3.95	2.61	2.34
I/I ₀	100	85	44	28
MgO	37.9% (6.00)			
Al ₂ O ₃	16.0% (1.0)			
HPO ₄	14.6% (1.00)			
H ₂ O	34.4% (12.00)			

実施例 70

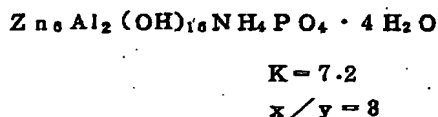
500 ml 容のビーカーに 15.0 g の Al(NO₃)₃ · 9H₂O と 86.0 g の Zn(NO₃)₂ · 6H₂O を入れて水に溶解して 200 ml とする。これに 7.4 g の Na₂SeO₄ · 10H₂O を水 100 ml に溶解した液と 2.0 モル/l NaOH 水溶液を滴下し、反応懸濁液の pH が 10.0 となつたところで反応を終了する。反応温度は 20~30℃ である。反応懸濁液を減圧で脱水し 250 ml の水で水洗し、80℃ で 12 時間乾燥して製品とする。



d (Å)	7.75	3.86	2.61	1.53
I/I ₀	100	20	50	15
ZnO	52.4% (6.00)			
Al ₂ O ₃	10.9% (1.0)			
SeO ₄	18.6% (1.00)			
H ₂ O	28.4% (12.10)			

実施例 71

15.0 g の Al(NO₃)₃ · 9H₂O と 86.0 g の Zn(NO₃)₂ · 6H₂O を水に溶解して 200 ml の溶液とし、これに 7.9 g の (NH₄)₃PO₄ · 3H₂O を 100 ml の水に溶解した溶液と 2.0 モル/l NaOH 水溶液を滴下し、反応懸濁液の pH が 9.20 を示したところで反応を終了する。次いで反応液を 50℃ で 5 時間攪拌したのち、実施例 70 と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



64

$z/(x+y)=1/8$				
d (Å)	7.80	3.89	2.62	
I/I ₀	100	40	50	
ZnO	54.0% (6.00)			
Al ₂ O ₃	11.8% (1.0)			
NH ₄ PO ₄	10.9% (1.02)			
H ₂ O	23.4% (11.80)			

10 実施例 72

15.0 g の Al(NO₃)₃ · 9H₂O と 86.9 g の Zn(NO₃)₂ · 6H₂O を水に溶解して 200 ml の溶液とし、これに K₂SO₄ 4.6 g を 5℃ の冷水 100 ml に溶解した溶液と 2.0 モル/l NaOH 水溶液を滴下し反応懸濁液の pH が 6.4 を示したところで終了する。次いで反応液を 10℃ で 10 時間攪拌したのち、脱水洗浄し、50℃ で乾燥して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

20	$\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
	K=16.4			
	$x/y=3$			
	$z/(x+y)=1/8$			
d (Å)	9.21	4.58	2.66	1.53
I/I ₀	100	30	30	15
25	ZnO	53.8%	(5.90)	
	Al ₂ O ₃	11.6%	(1.0)	
	SO ₄	9.1%	(1.00)	
	H ₂ O	23.8%	(11.7)	

実施例 73

15.0 g の Al(NO₃)₃ · 9H₂O と 86.0 g の Zn(NO₃)₂ · 6H₂O を水に溶解して 200 ml の溶液とし、これに H₂SiF₆ 5.8 g を水 100 ml に溶解した溶液と 2.0 モル/l NaOH 水溶液を滴下し、反応懸濁液の pH が 9.5 を示したところで反応を終了する。反応温度は 20~25℃ である。反応懸濁液を実施例 70 と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

30	$\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{SiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
	K=15.6			
	$x/y=3$			
	$z/(x+y)=1/8$			
d (Å)	7.89	3.86	2.58	2.32
I/I ₀	100	30	25	20

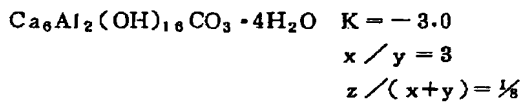
65

ZnO	52.4 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	11.0 %	(1.0)
SiF ₆	21.5 %	(1.01)
H ₂ O	23.2 %	(12.10)

実施例 74

0.3 モル/l の CaBr₂ と 0.1 モル/l の Al(NO₃)₃・9H₂O の混合エチルアルコール溶液、2.0 モル/l KOH エチルアルコール溶液及び 0.1 モル/l Na₂S₂O₃ 水溶液、それぞれ 50ml / 分、20ml / 分及び 50ml / 分の流量で、エチルアルコール 500ml を入れた 2000 ml 容のオーバーフロー装置付き反応槽に連続的に供給する。攪拌を定速攪拌機により 830 r.p.m で行ない、反応温度を 20 ± 2℃、pH を 11.5 ~ 12.0 に制御する。60 分後に得られた反応懸濁液を減圧で脱水し、水洗後 80℃ で乾燥する。この乾燥物は X 線回折法により Ca₆Al₂(OH)₁₆S₂O₃・4H₂O と同定される。

このもの 100 g を直径 5 cm の底にガラス繊維 20 を詰めたビュレットと同形のイオン交換筒に入れ、上から 0.02 モル/l Na₂CO₃ 水溶液を注入してイオン交換を行なうと、収率 90% 以上で S₂O₃²⁻ は CO₃²⁻ にイオン交換される。生成物を 80℃ で乾燥する。その分析結果は次ぎのとおりである。



d (Å)	7.89	3.95	2.61	2.34	1.52
I/I ₀	100	35	44	28	10

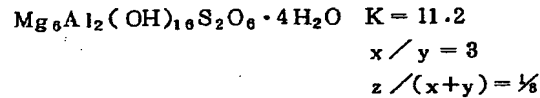
CaO	48.0 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	14.5 %	(1.0)
CO ₂	6.8 %	(1.00)
S ₂ O ₃	0.8 %	(0.05)
H ₂ O	31.1 %	(12.00)

実施例 75

24.4 g の MgCl₂・6H₂O と 15.0 g の Al(NO₃)₃・9H₂O を水 200ml に溶解した溶液ならびに Na₂S₂O₆ 8.3 g を水 100ml に溶解した溶液を、水 100ml を入れたビーカーに 2.0 モル/l N NaOH 水溶液と共に滴下し、pH を 9.0 ~ 10.0 に

66

保つ。反応懸濁液を実施例 70 と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

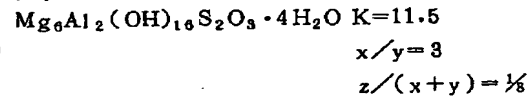


d (Å)	8.04	4.05	2.58	1.53	1.50
I/I ₀	100	42	38	12	18

MgO	34.6 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	14.2 %	(1.0)
S ₂ O ₆	22.7 %	(1.01)
H ₂ O	31.4 %	(12.30)

実施例 76

24.4 g の MgCl₂・6H₂O、15.0 g の Al(NO₃)₃・9H₂O 及び K₂S₂O₃ 6.9 g を用いて、反応懸濁液の pH を 9.5 ~ 10.5 として実施例 75 と同様に操作する生成物の分析結果は次ぎのとおりである。

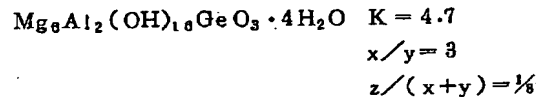


d (Å)	8.15	3.99	2.59	1.53	1.45
I/I ₀	100	40	30	15	15

MgO	37.0 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	15.6 %	(1.0)
S ₂ O ₃	17.1 %	(1.00)
H ₂ O	32.4 %	(11.80)

実施例 77

24.4 g の MgCl₂・6H₂O と 15.0 g の Al(NO₃)₃・9H₂O を水 200ml に溶解した溶液ならびに H₂GeO₃ 4.1 g を水 500ml に溶解した溶液を、水 100ml を入れたビーカーに液温 20 ~ 30℃ で攪拌しながら 2.0 モル/l NaOH 水溶液と共に滴下し、pH を 9.5 ~ 10.5 に保つ。以下実施例 75 と同様に処理して得られる生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



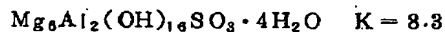
d (Å)	9.40	4.70	2.70	1.54
I/I ₀	100	20	22	18

67

MgO	35.8 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	15.2 %	(1.0)
GeO ₂	16.2 %	(1.01)
H ₂ O	31.6 %	(11.80)

実施例 78

24.4 g の MgCl₂ · 6H₂O 15.0 g の Al(NO₃)₃ · 9H₂O 及び 10.2 g の Na₂SeO₃ · 7H₂O を用いて、反応懸濁液の pH を 9.5 ~ 10.5 として実施例 75 と同様に反応を行ない、次いで反応懸濁液を 50℃ で 5 時間ゆつくり攪拌しながら加熱したのも実施例 75 と同様に処理する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$x/y = 3$$

$$z/(x+y) = 1/6$$

d(Å)	7.89	3.94	2.60	2.37	1.55	1.52
I/I ₀	100	44	36	30	15	15

MgO	38.4 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	15.9 %	(1.0)
SO ₃	10.2 %	(1.10)
H ₂ O	33.8 %	(12.10)

実施例 79

Mg₆Al₂(OH)₁₆SO₄ · 4H₂O の乾燥品 5.0 g を底にガラスウールを詰めたビュレットに入れ、これに K₂SeO₃ 8.84 g を水 200 ml に溶解した溶液を注入してイオン交換を行なう。生成物を取り出して 100 ml の冷水で洗浄し、70℃ で乾燥する。その分析結果は次ぎのとおりである。



$$z/(x+y) = 1/6$$

d(Å)	7.87	3.93	2.56	2.29	1.95	1.52	1.49
I/I ₀	100	30	31	22	18	9	8

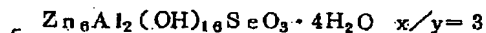
MgO	36.7 %	(6.10)
Al ₂ O ₃	15.2 %	(1.0)
SeO ₃	16.5 %	(1.00)
SO ₄	0.04 %	(—)
H ₂ O	32.5 %	(12.10)

実施例 80

Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O の乾燥品 10.0 g を実施例 79 と同様に、5.0 g の Na₂SeO₃ ·

68

5H₂O を水 200 ml に溶解した溶液によりイオン交換を行なう。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



$$z/(x+y) = 1/6$$

d(Å)	7.88	3.92	2.63	2.30	1.54	1.51
I/I ₀	100	80	13	8	4	4

ZnO	58.2 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	11.1 %	(1.0)
SeO ₂	8.5 %	(0.70)
CO ₂	1.4 %	(0.31)
H ₂ O	23.6 %	(12.00)

15 実施例 81

Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O の乾燥品 10 g を実施例 79 と同様に、K₂CrO₄ 3.0 g を水 200 ml に溶解した溶液を用いてイオン交換を行なう。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



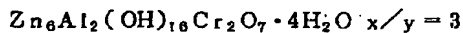
$$z/(x+y) = 1/6$$

d(Å)	7.82	3.91	2.60	1.53
I/I ₀	100	20	20	15

ZnO	54.0 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	11.3 %	(1.0)
CrO ₄	11.0 %	(1.00)
CO ₂	0.09 %	(—)
H ₂ O	23.4 %	(12.00)

30 実施例 82

Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃ · 4H₂O の乾燥品 10.0 g を底にガラスウールを詰めたビュレットに充填し、これに Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O 7.2 g を水 200 ml に溶解した水溶液を上部より注加する。全量注加した後試料をとり出し 150 ml の水で洗浄し 80℃ で乾燥して製品とする。



$$z/(x+y) = 1/6$$

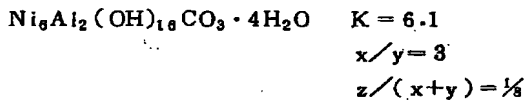
d(Å)	7.89	3.96	2.58	2.31	1.96	1.53	1.50
I/I ₀	100	45	42	38	26	18	18

69

ZnO	53.2 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	11.0 %	(1.0)
Cr ₂ O ₇	9.2 %	(0.42)
CO ₂	2.9 %	(0.60)
H ₂ O	28.4 %	(11.90)

実施例 83

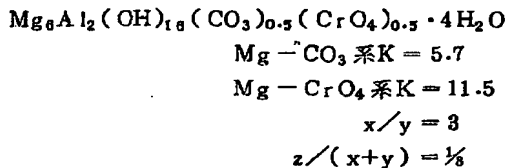
85.0 g の $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と 8.2 g のアルミニウムイソプロポキシド $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ を 500 ml 容のビーカーに入れ、これに Na_2CO_3 2.2 g 及び水 300 ml を加え、温度を $60 \pm 2^\circ\text{C}$ に保ちながら 2.0 モルの NaOH 水溶液を滴下し、反応懸濁液の pH を 11 とする。3 時間熱成したのち反応懸濁液を濾過水洗し、 80°C で 10 時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



d (Å)	7.89	3.91	2.58	2.32	1.97	1.53	1.50
I/I ₀	100	42	32	22	24	18	14
NiO	55.2 %		(5.95)				
Al ₂ O ₃	12.7 %		(1.0)				
CO ₂	5.2 %		(1.02)				
H ₂ O	26.6 %		(11.9)				

実施例 84

0.20 モル/l の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と 0.60 モル/l の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液、各 0.05 モル/l の Na_2CO_3 と Na_2CrO_4 の混合水溶液及び 2.0 モル/l NaOH 水溶液を、それぞれ 30 ml / 分、30 ml / 分及び約 24 ml / 分の流量で、500 ml の水を入れた 1.8 l 容の溢流装置付き反応槽に定流量で供給し、反応溶液の pH を 10.5 ± 0.1 に制御する。温度は $50 \pm 1^\circ\text{C}$ とする。反応を 1 時間行ない、オーバーフローした反応懸濁液を濾過水洗し、 80°C で 10 時間乾燥する。生成物の分析結果は次ぎのとおりである。



70

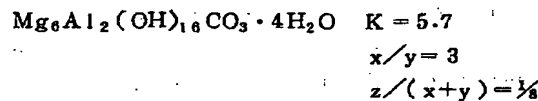
d (Å)	7.90	3.98	2.58	2.32	1.97	1.52	1.50
I/I ₀	100	40	32	20	21	12	13

MgO	37.8 %	(6.00)
Al ₂ O ₃	15.9 %	(1.0)
CO ₂	3.5 %	(0.5)
CrO ₃	8.0 %	(0.51)
H ₂ O	33.3 %	(11.9)

実施例 85

0.20 モル/l の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ と 1.20 モル/l の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液、 K_2CrO_4 の 0.20 モル/l 水溶液及び 4.0 モル/l NaOH 水溶液を用いて、実施例 84 と同様にしてそれぞれ 20 ml / 分、20 ml / 分及び約 16 ml / 分の流量で、 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ で反応を行ない、pH を 11.0 ± 0.1 に保つ。反応開始後約 30 分間にオーバーフローしたものと、それ以後のものとを分けて採取する。前者よりも後者の方が結晶がより発達していることが知られる。

反応を 1 時間行ない、後者の反応懸濁液を減圧濾過し、残渣に 0.1 モル/l Na_2CO_3 水溶液を約 500 mm Hg の減圧下に注加してイオン交換を行う。黄色の液の流出が認められなくなった所で終了する。生成物はほぼ白色で、必要に応じ少量の水で水洗したのち 80°C で乾燥する。その分析結果は次ぎのとおりである。



30	d (Å)	7.87	3.90	2.58	2.32	1.97	1.53	1.50
	I/I ₀	100	40	31	22	24	13	14
	MgO			39.8 %		(5.9)		
	Al ₂ O ₃			17.1 %		(1.0)		
	CO ₂			7.3 %		(1.0)		
35	H ₂ O			35.8 %		(11.9)		
	CrO ₄			0.08 %		(-)		

特許請求の範囲

1 2 価金属イオン M^{2+} の塩、有機金属化合物、水酸化物又は酸化物又は金属自体 x モル

40 (ただし M^{2+} は Be, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pd, Cd, Sn, Ba, Pt, Pb 又は UO_2^{2+} イオンを意味する)、

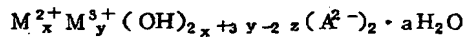
3 価金属イオン M^{3+} の塩、有機金属化合物、水酸化物、酸化物又は金属水酸化物と炭酸アルカリと

71

の複合体又は金属自体 y モル

(ただし M^{3+} は Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Y, Ru, Rh, In, Sb, La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Os, Ir, Au, Th, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md 又は No のイオンを意味する)、

多価無機酸又はその塩である 2 価陰イオン A^{2-} の化合物 z モル及び CH^- を生成しうる化合物を、水中又は有機溶剤中で $pS_1 - pS_2 > -6$ (pS_1 は $M^{2+}(OH)_2$ の、 pS_2 は $M^{2+}A^{2-}$ のそれぞれ安定度定数を示す) の組合せで用い、実質的に当量以上の OH^- 供給量において $0 \sim 350^\circ C$ で反応させることを特徴とする、一般式



(式中 x, y 及び z は $\frac{1}{4} \leq \frac{x}{y} \leq 8$ と $\frac{z}{x+y} > \frac{1}{20}$ と

の 2 条件を満足する正数とし、 a は $0.25 \leq \frac{a}{x+y} \leq 1.0$ を満足する数を示す) で表わされる複合金属水酸化物の製法。

2 2 価金属イオン M^{2+} の塩、有機金属化合物、水酸化物又は酸化物又は金属自体 x モル

(ただし M^{2+} は Be, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pd, Cd, Sn, Ba, Pt, Pb 又は UO_2^{2+} イオンを意味する)、

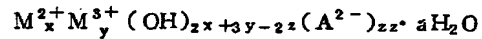
を水中又は有機溶剤中で OH^- を生成しうる化合物と反応させて $M^{2+}(OH)_2$ を生成させ、次いでこれに 3 価金属イオン M^{3+} の塩、有機金属化合物、水酸化物、酸化物又は金属水酸化物と炭酸アルカリとの複合体又は金属自体 y モル

(ただし M^{3+} は Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Y, Ru, Rh, In, Sb,

72

La, Ce, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Os, Ir, Au, Tl, Br, Ac, Th, Pa, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md 又は No のイオンを意味する)、

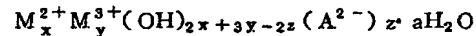
多価無機酸又はその塩である 2 価陰イオン A^{2-} の化合物 z モル及び OH^- を生成しうる化合物を、 $pS_1 - pS_2 > -6$ (pS_1 は $M^{2+}(OH)_2$ の、 pS_2 は $M^{2+}A^{2-}$ のそれぞれ安定度定数を示す) の組合せで実質的に当量以上の OH^- 供給量において $0 \sim 350^\circ C$ で反応させることを特徴とする、一般式



(式中 x, y 及び z は $\frac{1}{4} \leq \frac{x}{y} \leq 8$ と $\frac{z}{x+y} > \frac{1}{20}$ の

2 条件を満足する正数とし、 a は $0.25 \leq \frac{a}{x+y} \leq 1.0$ を満足する数を示す) で表わされる複合金属水酸化物の製法。

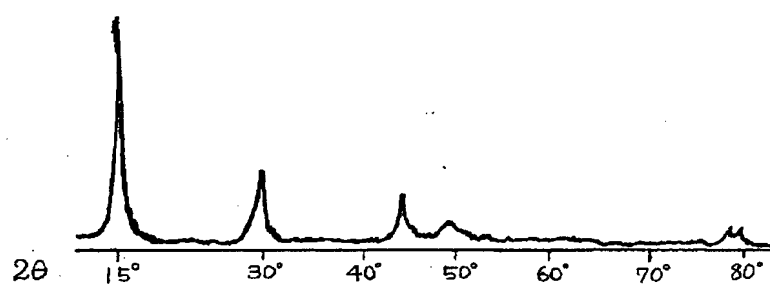
3 特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項の方法により得られた生成物に、その中に含まれるものと異なる多価無機酸又はその塩である 2 価陰イオン A^{2-} の化合物を水中又は有機溶剤中で反応させて陰イオン交換を行なうことを特徴とする、一般式



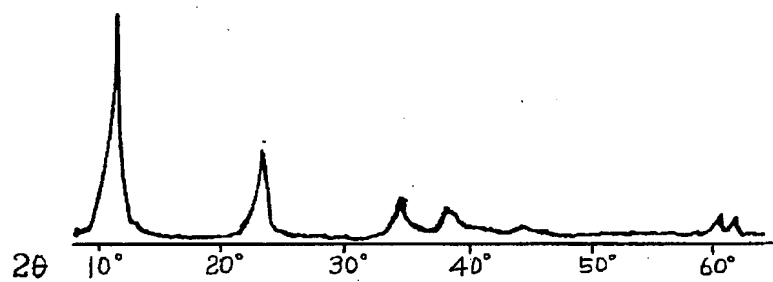
(式中 x, y 及び z は $\frac{1}{4} \leq \frac{x}{y} \leq 8$ と $\frac{z}{x+y} > \frac{1}{20}$ の

2 条件を満足すると正数とし、 a は $0.25 \leq \frac{a}{x+y} \leq 1.0$ を満足する数を示す) で表わされる複合金属水酸化物の製法。

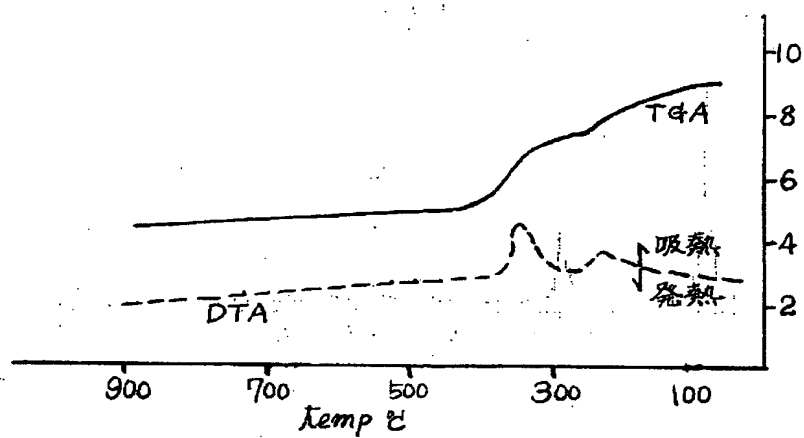
第1図



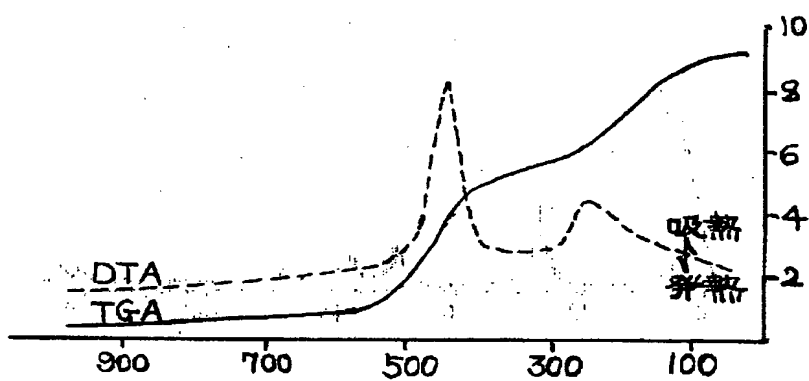
第2図



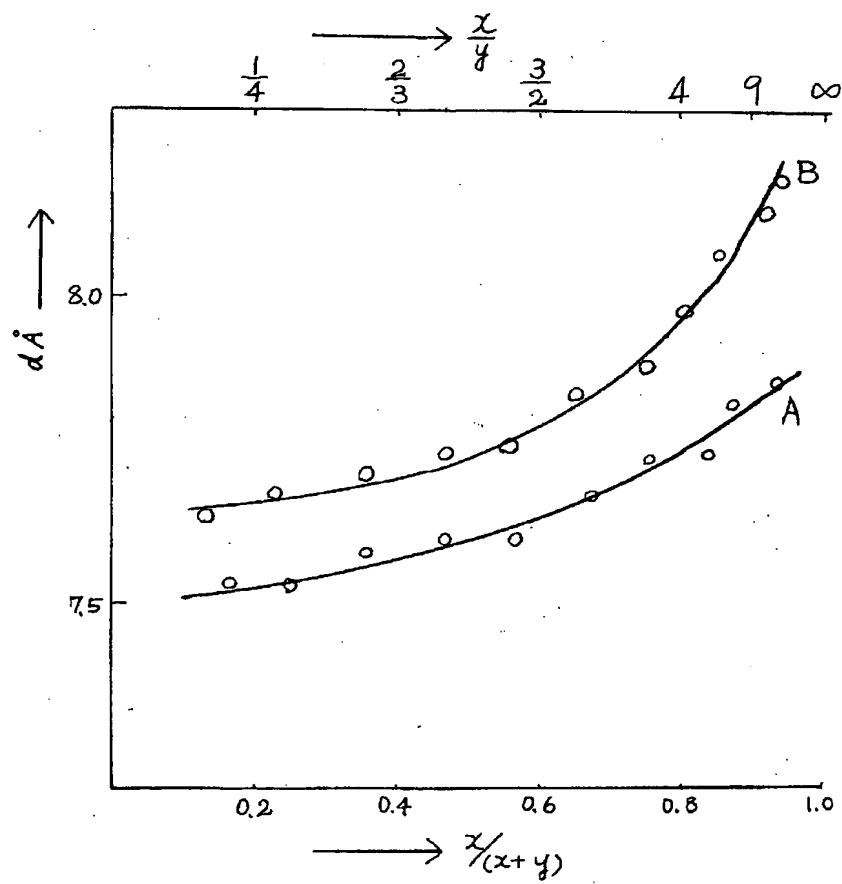
第3図



第4図



第5図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.